N° d'ordre 427

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUE

par

Gérard CROS

CONTRIBUTION A L'ETUDE MAGNETOCHIMIQUE DES COMPOSES DU BORE TRICOORDONNE

Soutenue le 6 Mars 1971 devant la commission d'examen.

MM. F. GALLAIS Président

J. CUEILLERON
Ch. FERT
D. VOIGT
JP. LAURENT
} Examinateurs

N° d'ordre 427

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUE

par

Gérard CROS

CONTRIBUTION A L'ETUDE MAGNETOCHIMIQUE DES COMPOSES DU BORE TRICOORDONNE

Soutenue le 6 Mars 1971 devant la commission d'examen.

MM. F. GALLAIS Président

J. CUEILLERON
Ch. FERT
D. VOIGT
JP. LAURENT
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

DIRECTION DE L'UNIVERSITE

M. LARENG ..... Président
M. MATHIS ..... 1er Vice-Président
M. MARTIN ..... 2ème Vice-Président
M. MOUNIQ ..... 3ème Vice-Président

HONORARIAT

M. BLAIZOT ..... Doyen honoraire
M. CAPDECOMME ..... Doyen honoraire, Recteur honoraire
M. DELTHEIL ..... Doyen honoraire, Recteur honoraire, Professeur honoraire
M. DUPOUY ..... Membre de l'Institut, Doyen honoraire, Directeur Général du C.N.R.S., Professeur honoraire
M. DURAND ..... Doyen honoraire
M. FOUCHE ..... Professeur honoraire
M. GAUSSENS..... Professeur honoraire, Correspondant
M. JACQUES ..... Professeur honoraire de l'Institut.
M. MIGNONAC ..... Professeur honoraire
M. MORQUER ..... Professeur honoraire, Correspondant
M. SECONDAT ..... Professeur honoraire de l'Institut.
M. TEISSIE-SOLIER .... Professeur honoraire
M. VANDEL ..... Professeur honoraire,Mbre de l'Institut

PROFESSEURS

M. ESCANDE ..... Mécanique des Fluides, Mbre de l'Institut
M. CASTERAS ..... Géologie, Correspondant de l'Institut
M. BEDOS ..... Chimie
M. CAPDECOMME ..... Minéralogie
M. DUPIN ..... Radioélectricité
M. NOUVEL ..... Biologie Générale
M. GALLAIS ..... Chimie, Correspondant de l'Institut
M. DURAND ..... Physique
M. FERT ..... Physique
M. DEIHL ..... Agronomie
M. LESBRE ..... Chimie Organique
M. BRUNEL ..... Physiologie Végétale
M. HURON ..... Mathématiques Appliquées
M. MARGULIS ..... Pédologie
M. TRICHE ..... Chimie Analytique et Spectrographie
M. LEDOUX ..... Zoologie Appliquée
M. RIVALS ..... Agriculture
M. PERRIER ..... Physique
M. MATHIS ..... Chimie
M. ORLIAC ..... Géochimie et Minéralogie
M. LAFOURCADE ..... Physique
M. ANGELIER ..... Zoologie
Melle DE FERRE ..... Botanique
M. FARRAN ..... Minéralogie et Géotechnique
M. LAUDET ..... Physique Théorique et Calcul Numérique
M. SERFATY ..... Biologie Animale
M. NOUGARO ..... Hydraulique Générale et Appliquée
M. LAGASSE ..... Electrotechnique
M. GARDY ..... Génie Chimique
M. BLANC ..... Physique Nucléaire
M. BIREBENT ..... Electronique Appliquée
M. VOIGT ..... Chimie Minérale
M. LEREDDE ..... Botanique
M. LELUBRE ..... Géologie
M. TROCHAIN ..... Botanique
M. MASDUPUY ..... Chimie
M. LALAGUE ..... Mathématiques Générales
M. DESSENS ..... Physique du globe, Correspondant
M. BOUIGUE ..... Astronomie de l'Institut
M. COUCHET ..... Physique
M. LEJEUNE ..... Chimie
M. LASCOMBES ..... Botanique
M. ASSELINEAU ..... Chimie Biologique
M. MAURET ..... Chimie systématique
M. AGID ..... Physiologie
M. MONTANT ..... Cryptogamie
M. GAUTIER ..... Physique
M. CRUMEYROLLE ..... Mathématiques
M. GOURINARD ..... Géologie
M. PULOU ..... Minéralogie
M. CAMBOU ..... Physique Spatiale
M. MIQUEL ..... Chimie
M. LACOSTE ..... Electrotechnique
M. THIBAULT ..... Mécanique Rationnelle et Appliquée
M. MONTEL ..... Chimie Physique et Electrochimie
M. MASCART ..... Mathématiques
M. MEDIONI ..... Psychophysiologie
M. THIRRIOT ..... Hydrodynamique E.N.S.E.I.H.T.
M. BRENON ..... Géologie
M. LAFON ..... Calcul Différentiel et Intégral
M. RAYNAUD P ..... Physiologie Animale
M. ZALTA ..... Chimie Biologique
M. SEVELY ..... Electrotechnique
M. POMMIEZ ..... Mathématiques
M. REY ..... Biologie Végétale
M. COULOMB ..... Physique
M. TRINQUIER ..... Physique
M. MARONI ..... Chimie
M. BEETSCHEN ..... Biologie Générale
M. GRUAT ..... Mécanique des Fluides (hydraulique)
M. DERACHE ..... Physiologie Animale

PROFESSEURS ASSOCIES

M. MANSOUR .....
M. SAKUMA .....

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. HAMANT ..... Botanique
Mme BRUNEL ..... Physiologie Végétale
Melle BERDUCOU ..... Physiologie Végétale
M. PICCA ..... Physique
M. MERIC ..... Mathématiques Appliquées
Mme LECAL ..... Zoologie
M. BUGAREL ..... Génie Chimique
M. MIROUSE ..... Géologie
M. PILOD ..... Physique
M. LARROQUE ..... Physique
M. BARRANS ..... Chimie
Mme LAFON ..... Mathématiques
Melle LAPEYRE ..... Mathématiques (informatique)
M. DAT ..... Mécanique des Fluides
M. JEANNIN ..... Chimie Minérale
M. BERTRAND ..... Chimie
M. SATGE ..... Chimie Organique
M. DESQ ..... Mathématiques
M. MAHENC ..... Chimie
M. LATTES ..... Chimie
M. ROCARD ..... Electronique
M. DEGEILH ..... Physique
M. FALLOT ..... Biologie Végétale (Viticulture
M. POILBLANC ..... Chimie et Arboriculture)
M. TOUZE ..... Physiologie Végétale
M. FRASNAY ..... Mathématiques
M. CASSAGNAU ..... Zoologie
M. GUERIN ..... Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. BLANCHARD ..... Mathématiques
M. HOFFMANN ..... Electronique
M. BITSCH ..... Zoologie
M. FONTAN ..... Physique Nucléaire
M. PESCIA ..... Physique
M. SICARD ..... Biologie Génétique
M. CAUSSINUS ..... Mathématiques Appliquées
M. DE LOTH ..... Chimie Physique
M. MARTY ..... Physique Industrielle
M. BAUDRAS ..... Chimie Biologique
M. DURAND Ph..... Physique
M. LEFEUVRE ..... Electronique E.N.S.E.I.H.T.
M. SOUQUET ..... Géologie
M. SAPORTE ..... Physique
M. ATTEIA ..... Mathématiques
M. ENJALBERT ..... Chimie
M. IMBERT ..... Psychophysiologie
M. SCHNEIDER ..... Biologie Cellulaire
M. ANGELINO ..... Génie Chimique
M. DABOSI ..... E.N.S.C.
M. ETTINGER ..... Mathématiques
M. CALVET ..... Mécanique des Fluides (E.N.S.E.I.H.T.)
M. PAGANI ..... Physique
M. CUPPENS ..... Mathématiques
M. MATHIEU ..... Chimie Analytique
M. TRANNOY ..... Physique (E.N.S.E.I.H.T.)
M. CASTAGNETTO ..... Mathématiques (E.N.S.E.I.H.T.)
M. GILOT ..... Génie Chimique (Institut du Génie Chimique)

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. PUN .....
M. PARKS .....

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. BEAUFILS ..... Informatiques
M. DARROZES ..... Mécanique
Melle BARBANCE ..... Mathématiques

PERSONNEL DE LA FACULTE AFFECTE A L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. ROQUES ..... Chimie Industrielle

M. GRATELOUP ..... Génie Electrique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. CASSIGNOL ..... Génie Electrique

M. COLLETTE ..... Physique

M. MASO ..... Génie Civil

MAITRES DE CONFERENCES

M. FAGET ..... Physique

M. TRUCHASSON ..... Mécanique

M. SCHUTTLER ..... Physique

M. MIRA ..... Génie Electrique

M. LETURCQ ..... Génie Electrique

M. SIRIEYS ..... Génie Civil

M. DURAND G ..... Chimie

M. CARRARA ..... Physique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. VERDIER ..... Chimie

PERSONNEL AFFECTE A L'INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE DE TOULOUSE

MAITRES DE CONFERENCES

M. MARTIN ..... Génie Electrique

M. PERENNOU ..... Informatique

M. THENOZ ..... Minéralogie

CHARGE D'ENSEIGNEMENT

M. REY ..... Génie Electrique

ADMINISTRATION

M. PRINEAU ..... Conseiller Administratif des Services Universitaires.

Ce travail a été effectué dans le Département de Chimie Inorganique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse que dirige Monsieur le Professeur GALLAIS, Directeur scientifique du Centre National de la Recherche Scientifique, Membre correspondant de l'Institut ; qu'il me soit permis de lui témoigner ma déférente gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de mon jury de thèse.

Je suis très honoré de la présence à ce jury de Monsieur le Professeur CUEILLERON , je le prie d'accepter mes remerciements les plus respectueux.

J'adresse également tous mes profonds remerciements à Monsieur le Professeur FERT pour avoir bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

Monsieur le Professeur VOIGT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, qu'il veuille bien trouver,ici, l'expression de ma reconnaissance.

Que Monsieur LAURENT, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, me permette , ici, de lui témoigner toute ma profonde reconnaissance ; depuis mon entrée au Laboratoire , inlassablement, il m'a prodigué conseils et encouragements et m'a fait bénificier de toute son expérience au cours de l'élaboration de ce travail. Sa confiance m'est infiniment précieuse.

Il m'est agréable de remercier, ici, tous mes camarades du laboratoire, ainsi que toutes les personnes du Département qui par leur travail et leur dévouement ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543907_0021

INTRODUCTION

Le développement actuel de la chimie du bore est un fait relativement récent. Cette situation est due pour l'essentiel au fait que de nombreux composés du bore sont facilement hydrolysés ou oxydés. Pour s'en convaincre il n'est qu'à rappeler que l'essor de cette branche de la chimie ne s'est produit qu'après la mise au point des techniques de manipulation sous vide poussé, par STOCK au début de ce siècle. Quoiqu'il en soit le nombre des composés connus à ce jour est considérable et on peut dire que pratiquement tous les types d'édifices moléculaires concevables autour d'un ou plusieurs atomes de bore ont été envisagés et bien souvent préparés. Parallèlement à ces travaux de synthèse se développaient des recherches physico-chimiques et des études théoriques diverses. En dépit de cette situation favorable il n'existait aucune étude exhaustive des propriétés magnétiques des composés du bore. C'est pour combler au moins en partie cette lacune que nous avons entrepris ce travail en bornant notre investigation aux cas des molécules formées autour d'un atome de bore tricoordonné. Nous avons envisagé tout d'abord des composés non cycliques en tentant de dégager les régularités de comportement qui devaient en définitive nous permettre de proposer une véritable systématique de susceptibilité diamagnétique de liaisons. Nous nous sommes tournés ensuite vers des édifices cycliques, borazines et boroxines pour essayer, par une analyse convenable de leurs propriétés magnétiques, de fournir de nouvelles preuves de la présence d'un système d'électrons π délocalisés dans leur structure. Nous nous sommes tout particulièrement attaché à suivre l'évolution des grandeurs caractérisant le diamagnétisme de ces composés cycliques ainsi que

celle des paramètres significatifs de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire.

Pour exposer l'ensemble de nos travaux nous adopterons le plan suivant :

1ère PARTIE

- GENERALITES

CHAPITRE -1- Propriétés magnétiques de la matière

A - Le diamagnétisme

B - La résonance magnétique nucléaire

CHAPITRE -2- Techniques physiques expérimentales

A)- Le diamagnétisme

B)- La résonance magnétique nucléaire

CHAPITRE -3- Préparations et caractérisations

A)- Composés acycliques

B)- Composés cycliques

2ème PARTIE

- PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES ACYCLIQUES

CHAPITRE -1- Les composés non aminés

A)- Composés symétriques

B)- Composés non symétriques

CHAPITRE -2- Les composés aminés

A)- Composés symétriques

B)- Composés non symétriques

C)- Composés aminés renfermant un reste ramifié

CHAPITRE -3- Examen des résultats

CHAPITRE -4- Analyse des résultats suivant le formalisme de DORFMAN

3ème PARTIE

- PROPRIETES DES COMPOSES CYCLIQUES BORAZINES ET BOROXINES

CHAPITRE - 1 - Définitions et grandeurs fondamentales

CHAPITRE - 2 - Les borazines : Susceptibilité magnétique, susceptibilité de LONDON et anisotropie

CHAPITRE - 3 - Les borazines : Spectrographie de R.M.N. et susceptibilité de LONDON

CHAPITRE - 4 - Propriétés magnétiques des boroxines

CONCLUSION

1ère PARTIE : GENERALITES

CHAPITRE 1

LES PROPRIETES MAGNETIQUES DE LA MATIERE

Depuis FARADAY on sait que toutes les substances possèdent des propriétés magnétiques, c'est-à-dire qu'elles sont affectées d'une manière ou d'une autre par la présence d'un champ magnétique.

Phénoménologiquement on peut dire que si une substance est placée dans un champ $\vec{H}$ (gauss) elle sera le siège d'une induction $\vec{B}$ (gauss) mesurée par l'intensité H du champ plus une contribution $4\pi I$ due à la substance elle-même :

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{I} \quad (1) \ ^{*}$$

I étant le moment magnétique de la substance par unité de volume.

En divisant par H les deux membres de l'équation ci-dessus et en posant $\frac{\vec{B}}{\vec{H}} = \mu$ et $\frac{\vec{I}}{\vec{H}} = k$, il vient :

$$\mu = 1 + 4\pi k \quad (2) \qquad\qquad k = \frac{\mu - 1}{4\pi} \quad (3)$$

μ et k sont, respectivement la perméabilité et la susceptibilité par unité de volume.

---

* dans le système C.G.S. (cf. p. 20 et 21)

On définit également :

- la susceptibilité spécifique $\chi = \frac{k}{\rho}$

- la susceptibilité moléculaire $\chi_M = \chi \times M$

C'est à partir de l'équation (2) qu'on peut établir la classification la plus fondamentale des substances suivant leurs propriétés magnétiques.

- si $\mu < 1$, k et $\chi < 0$ c'est-à-dire si les vecteurs $\vec{I}$ et $\vec{H}$ sont de sens contraires, la substance est dite diamagnétique

- si $\mu > 1$, k et $\chi > 0$, les vecteurs $\vec{I}$ et $\vec{H}$ sont de même sens et la substance est dite para-ou ferromagnétique. La différence essentielle entre ces deux derniers types de substances réside dans le fait que lorsque le champ d'excitation H a disparu les composés ferromagnétiques conservent une aimantation induite tandis que pour les paramagnétiques tout magnétisme disparait.

En valeur absolue les susceptibilités paramagnétiques sont plus importantes que les susceptibilités diamagnétiques mais beaucoup plus faibles que les susceptibilités ferromagnétiques. On note par exemple : pour l'eau une susceptibilité spécifique $\chi = -0{,}720\ 10^{-6}$ (unités C.G.S.)
pour le sulfate de fer $\chi = +\ 32\ 10^{-6}$ et pour le fer $\chi = 0{,}02$ (pour un champ de 10^4 gauss)

Pour les substances ferromagnétiques il est en effet nécessaire de préciser la valeur du champ car la susceptibilité est fonction du champ appliqué. Elle est également fonction de la température. Au contraire les susceptibilités dia- et paramagnétiques sont indépendantes de l'intensité du champ sauf à basse température et pour des champs élevés. Par ailleurs si le diamagnétisme est généralement considéré comme indépendant de la température, le paramagnétisme varie comme l'inverse de la température absolue.

A - LE DIAMAGNETISME

Il ne saurait être question ici de résumer l'ensemble des travaux effectués jusqu'à ce jour dans le domaine du diamagnétisme mais, plus simplement, de rappeler les étapes principales de l'étude des propriétés magnétiques de la matière de façon à situer notre travail dans un contexte plus général.

Notre travail étant essentiellement voué à l'étude du diamagnétisme nous admettrons que le moment cinétique orbital, de même que le moment résultant du spin, est, dans tous les cas, nul en l'absence de champ magnétique externe.

C'est LANGEVIN (1) qui le premier a donné une théorie rationnelle du diamagnétisme fondée sur la mécanique classique. Les résultats sont simples aussi longtemps que l'on admet que les électrons se déplacent sur des orbites circulaires planes, le diamagnétisme est alors donné par : $\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \Sigma \bar{r}_i^2$. Malheureusement, la contribution de chaque électron à la susceptibilité totale étant proportionnelle au carré du rayon r du cercle parcouru et la susceptibilité macroscopique se déduisant d'une moyenne statistique, les résultats ne peuvent pas être facilement généralisés.

L'étude quantique détaillée du phénomène a été développé par VAN VLECK (2). Les formules proposées sont obtenues par utilisation de la méthode générale des perturbations. L'aspect le plus intéressant de ces résultats réside dans le fait que les composants du tenseur des susceptibilités et, par voie de conséquence, la susceptibilité moyenne se présentent comme la différence de deux termes :

$$\chi_{uv} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \Sigma_j \langle k | r_j^2 \delta_{uv} - u_j v_j | k \rangle + 2N \sum_{\ell \neq k}' \frac{\langle \ell | \Sigma_i \frac{e_j}{2m_i c} M_{iu} | k \rangle \langle k | \Sigma_i \frac{e_i}{2m_i c} M_{iu} | \ell \rangle}{E_1^o - E_k^o}$$

Le premier est l'analogue quantique de l'expression de Langevin tandis que le second, de nature paramagnétique*, se présente sous la forme d'une série peu accessible au calcul numérique. Il fait en effet intervenir non seulement la charge (e_i), la masse (m_i) et le rayon vecteur caractérisant chaque électron mais aussi l'opérateur moment cinétique (M_i) et les energies E_1^o associées aux divers niveaux excités. C'est essentiellement la méconnaissance de ces termes energétiques qui est responsable de l'impossibilité où l'on est le plus souvent pour calculer ce terme.

Ces difficultés n'existent plus si on utilise la méthode des variations où seule est nécessaire une bonne connaissance de l'état fondamental. Ceci explique le succès de cette méthode. Après une première tentative de GANS et MROWKA (3) restée sans suite, ce sont TILLIEU, GUY et BAUDET (4) (5) qui ont donné à cette méthode son plein développement. Le procédé consiste à prendre la fonction propre perturbée par le champ magnétique $\vec{H}$ sous la forme $\psi = \psi_o(1+i\vec{H}.\vec{g})$ où les trois composantes de $\vec{g}$ sont des fonctions

---

* Il est aussi appelé terme correctif de VAN VLECK ou encore paramagnétisme de polarisation.

inconnues qu'il convient de déterminer à l'aide des conditions d'extremum. Pour chaque composante on obtient une équation d'Euler de la forme :

$$\frac{he}{4\ mc}\ \Sigma_j\ \left(x_j\frac{\delta}{\delta y_j} - y_j\frac{\delta}{\delta x_j}\right)\psi_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\ \psi_0 \Delta g_z$$

$$+ \frac{h^2}{4\P^2 m}\ \vec{\text{grad}}\ \psi_0 . \vec{\text{grad}}\ g_z = 0$$

qui, malheureusement, ne peut pas être résolue exactement. Des approximations convenables sur lesquelles nous ne nous attarderons pas permettent cependant de parvenir à des résultats satisfaisants. Il est intéressant de noter que si la fonction propre ψ_0 est supposée constituée par un produit simple d'orbitales moléculaires non antisymétrisées l'équation d'Euler est séparable en équations analogues mais monoélectroniques tandis que les susceptibilités deviennent additives, les incréments devant être associés aux fonctions orbitales c'est-à-dire en définitive aux liaisons. Cette remarque constitue donc une justification des systématiques magnéto-chimiques de liaisons.

Mentionnons enfin que, dans l'hypothèse où la fonction propre non perturbée ψ_0 est constituée par un produit simple d'orbitales moléculaires, les formules de détermination des susceptibilités partielles (c'est-à-dire associées à un électron) sont de la forme générale :

$$\chi_z = -\frac{e^2}{4mc^2}\ \langle\psi_0|x^2 + y^2|\psi_0\rangle + \frac{e^2}{2mc^2}\ \langle\psi_0|x^2 - y^2|\psi_0\rangle^2 \langle\psi_0|x^2 + y^2|\psi_0\rangle^{-1}$$

On retrouve ainsi deux termes : l'un identique au terme de LANGEVIN et l'autre, positif, correspondant au terme correctif de VAN VLECK*. Cette méthode a donné lieu à de nombreux calculs numériques qui ont conduit à l'établissement d'une véritable systématique théorique de liaisons localisées σ (6) (7) (8). Ces résultats ont pu être étendus aux composés non saturés linéaires de façon satisfaisante. Dans le cas du benzène l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est au contraire beaucoup moins bon.

Ce problème de la détermination théorique des propriétés magnétiques des électrons π délocalisés avait été déjà abordé par LONDON (9) qui, le premier, en a donné une théorie quantitative satisfaisante inspirée de la théorie des métaux de BLOCH et utilisant la méthode des orbitales moléculaires. Cette méthode a connu de nombreuses modifications (10) (11) (12) (13) (14) et a permis d'étudier de nombreuses molécules cycliques renfermant des systèmes électroniques délocalisés. Nous aurons l'occasion de préciser plus loin son formalisme.

Parallèlement à ces travaux théoriques et souvent même les précédant se sont développées des études expérimentales visant à établir des systématiques empiriques. Dans le domaine des composés diamagnétiques c'est à P. PASCAL que revient le mérite d'avoir, le premier, montré que les susceptibilités moléculaires peuvent être prévues avec une bonne approximation par simple addition d'incréments atomiques et structuraux convenables. Il serait trop long de décrire ici tous les travaux effectués dans cette voie et nous nous bornerons à en retenir qu'à l'heure actuelle il semble acquis,

---

* Les termes correspondants aux différents électrons étant évalués à partir d'origines différentes, il n'est généralement pas possible de donner les valeurs moléculaires de ces deux quantités ce qui est au contraire possible dans la méthode de Van Vleck où l'origine est toujours prise au centre de gravité de la molécule.

expérimentalement et aussi théoriquement comme nous l'avons signalé, que ces systématiques doivent porter sur des modules de liaisons et non sur des modules atomiques. Si ces systématiques se sont essentiellement développées dans le domaine de la chimie organique stricto sensu, des résultats prometteurs ont été également obtenus à propos de composés organométalliques et organométalloïdiques.

Parmi ces travaux de caractère semi-empirique une place particulière doit être accordée aux recherches de DORFMAN. (15) D'une façon très générale d'après la théorie quantomécanique, la susceptibilité magnétique des molécules diamagnétiques (c'est-à-dire privées de moment magnétique électronique propre) est composée de deux termes.

$$\chi = \chi_D + \chi_P$$

comme nous l'avons déjà mentionné (cf. pages 4 et 6). Il faut noter que ces deux termes pris séparément sont non invariants vis à vis des transformations de gradiant du potentiel vecteur mais leur somme est invariante. Il peut paraître que cette inconstance prive χ_D et χ_p séparés de sens physique. Il n'en est pas ainsi si on prend pour origine des coordonnés pour chaque électron le centre de gravité du nuage électronique correspondant. Dans ce cas la composante de LANGEVIN χ_D dépend seulement de la densité des nuages électroniques et la composante de VAN VLECK χ_p du caractère de symétrie de ces nuages et de leur polarisabilité. L'intérêt essentiel d'une méthode d'analyse qui, à partir de la susceptibilité χ, permettrait d'atteindre séparément les composantes χ_D et χ_p apparait très clairement. Cette séparation n'est pas réalisable directement par voie expérimentale. Par ailleurs le calcul théorique de χ_p exige, en particulier, la connaissance de tous les états excités de la molécule. Le diamagnétisme de LANGEVIN

au contraire en étant relativement peu sensible aux particularités structurales doit pouvoir être évalué plus facilement et plus légitimement par des méthodes approchées. En définitive, DORFMAN a proposé une méthode d'analyse qui, en comparant un terme χ_D calculé avec la susceptibilité χ expérimentale, permet de déterminer χ_p. Nous préciserons plus loin le formalisme et la validité de cette approche en essayant de l'appliquer à nos propres résultats expérimentaux.

Il est indéniable que ces systématiques issues de l'étude critique des résultats expérimentaux constituent une brillante réussite mais on ne doit pas oublier que les déterminations ainsi effectuées concernent toujours la susceptibilité moyenne c'est-à-dire du point de vue théorique, la trace du tenseur des susceptibilités qui est effectivement un invariant. Or l'expérience permet dans certains cas d'atteindre les susceptibilités principales ou tout au moins les anisotropies magnétiques moléculaires.

Comme nous l'avons indiqué les méthodes théoriques, en particulier la méthode de LONDON, sont également capables d'atteindre ces grandeurs et on est en droit de se demander s'il existe un lien entre ces deux types de détermination. Ce problème revêt d'ailleurs une importance accrue par suite de la relation étroite existant entre le diamagnétisme et, plus particulièrement l'anisotropie diamagnétique caractéristique des édifices moléculaires cycliques présentant un système ¶ délocalisé et l'évolution des déplacements chimiques en résonance magnétique nucléaire.

B - LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

Comme les mesures de susceptibilité magnétique la spectrographie de RMN constitue un moyen d'étude du comportement d'une molécule placée dans un champ magnétique. Le noyau étudié joue

véritablement le rôle d'une sonde qui détecterait les effets magnétiques locaux dans un édifice moléculaire.

Sans vouloir développer ici une théorie détaillée du phénomène nous pouvons en souligner les traits essentiels. La spectroscopie de RMN consiste à produire et à observer des transitions entre niveaux Zeeman nucléaires. Pour lever la dégénérescence de ces deux derniers il est nécessaire de soumettre les noyaux à l'action d'un champ magnétique H_o puis d'induire les transitions à l'aide de radiations de fréquence υ convenable :

$$\upsilon = \frac{\gamma}{2\pi} H_o$$

γ étant le rapport gyromagnétique caractérisant le type de noyaux observés.

Il semblerait que la résonance de tous les noyaux de même type, c'est-à-dire présentant la même valeur de γ, soit obtenue, dans un champ H_o constant, pour une même fréquence excitatrice υ or il n'en est pas ainsi en réalité. En effet, dans un édifice moléculaire, le champ agissant effectivement sur chaque noyau n'est pas égal au champ externe H_o mais à la somme $H_o + H'$; H' résultant de l'intéraction du champ H_o avec les électrons de la substance peut être mis sous la forme $\sigma_i H_o$. Le champ local auquel est réellement soumis chaque noyau est, dans ces conditions, égal à

$$H_i = (1-\sigma_i)H_o$$

et la condition de résonance devient :

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} H_o \ (1-\sigma_i)$$

le facteur σ_i caractérisant au moins en première approximation la distribution électronique autour du noyau i est appelé cons-

tante d'écran. Il est indépendant de la valeur du champ externe et de celle du moment magnétique nucléaire.

Précisons ici que le facteur σ_i n'est pas sensible qu'aux effets électroniques intramoléculaires. Il subit en réalité l'influence d'effets intermoléculaires tels que interaction soluté-solvant, phénomènes d'association,---.

Pour donner un aperçu plus complet des phénomènes de résonance nucléaire il faudrait, à côté de cet effet d'écran, faire une description de l'effet de couplage. Comme nous n'aurons pas à utiliser cette notion dans la suite de cet exposé nous ne la définirons pas.

L'étude théorique des constantes d'écran ou plus précisement celle de leurs relations avec la distribution électronique a été abordée par la méthode des variations et par celle des perturbations.

Sans nous attarder sur ces calculs (16) (17) (18) (19) nous dirons qu'ils présentent de nombreuses analogies avec ceux qui ont été développés à propos des susceptibilités magnétiques. En particulier σ apparait toujours sous la forme de deux termes : l'un positif (diamagnétique) l'autre négatif (paramagnétique). L'expression est dans son ensemble tout à fait analogue à la formule générale du diamagnétisme moléculaire suivant VAN VLECK.

Ces méthodes s'appliquent très difficilement aux molécules de taille importante. Une approche plus simple a été proposée par POPLE qui suggère de diviser la constante d'écran en plusieurs contributions atomiques (20) :

- contribution diamagnétique de l'atome considéré
- contribution paramagnétique de l'atome considéré
- contribution des autres atomes
- contribution résultant d'effets interatomiques.

Les trois premières contributions sont calculées dans l'hypothèse de courants électroniques(induits par le champ appliqué)

localisés sur chaque atome. La quatrième rend compte de courants interatomiques dont le plus connu est celui de "PAULING-POPLE" qui se développerait dans les cycles"aromatiques"

Le caractère arbitraire de ce schéma a été souligné (21) mais il constitue encore un des moyens d'accès les plus commodes à l'étude des constantes d'écran. Il présente également l'avantage de donner une vue unifiée des phénomènes magnétiques; un ensemble de courants électroniques induits donnant naissance d'une part à un moment magnétique induit égal à $\chi_M H$ (χ_M étant la susceptibilité moléculaire et H le champ magnétique extérieur) et d'autre part à un champ magnétique secondaire qui au niveau du noyau est égal à $-\sigma_i H$.

Précisons immédiatement que la corrélation entre les valeurs de σ et celles de χ n'a pu être vraiment mise en évidence que dans certains édifices. C'est le cas par exemple des combinaisons "aromatiques". Pour ces dernières il est en effet possible de relier assez simplement l'anisotropie de la susceptibilité diamagnétique à celle présentée par la constante d'écran(22) (23). D'une façon générale on ne connait pas encore de relations simples entre ces grandeurs dans le cas des composés non cycliques.

O

O O

Ces quelques rappels nous permettent en définitive de préciser le but de notre travail et de le situer par rapport aux divers travaux effectués dans le domaine de la magnétochimie. Dans un premier temps nous avons déterminé les susceptibilités diamagnétiques des principaux types de composés covalents formés autour d'un atome de bore. Les régularités observés ont été analy-

sées dans l'optique des systématiques de liaisons. Nous avons pu en définitive montrer qu'il est possible d'édifier une systématique de type classique c'est-à-dire formée de modules caractérisant le comportement magnétique global de chaque liaison mais qu'il ne semble pas nécessaire de distinguer, suivant la méthode de DORFMAN des contributions dia- et paramagnétiques (au sens de VAN VLECK). Dans un deuxième temps nous avons envisagé des systèmes cycliques (borazines et boroxines) susceptibles de présenter un caractère "aromatique". Les résultats expérimentaux (exaltation de diamagnétisme et constantes d'écran) et théoriques (susceptibilités de LONDON) présentent une bonne cohérence et permettent de penser que les borazines et, à un degré moindre, les boroxines sont des composés "aromatiques".

CHAPITRE 2

LES TECHNIQUES PHYSIQUES EXPERIMENTALES

A - LE DIAMAGNETISME

Il existe de nombreuses méthodes de détermination des susceptibilités magnétiques mais elles peuvent être regroupées en trois grandes catégories suivant le principe qu'elles mettent en jeu. On peut ainsi distinguer :

- les méthodes comportant la mesure de forces magnétiques. Ce sont les plus utilisées et nous les envisagerons de façon détaillée dans les paragraphes suivants.
- les méthodes dites "d'induction"(24). L'échantillon est placé dans une bobine dont il modifie le coefficient de self-induction suivant :

$$L = \mu L_o \qquad \text{avec } \mu = 1 + 4\pi k$$

L_o et L étant les coefficients de self-induction en l'absence et en présence de l'échantillon dont la susceptibilité volumique est k.

La bobine se trouve généralement placée dans un circuit oscillant et la mesure de k se ramène ainsi à une mesure de fréquence.

- les méthodes utilisant la spectrographie de résonance magnétique nucléaire (25) (26) (27). Elles reposent sur le fait que le champ effectif intervenant dans la condition de résonance est sous la dépendance directe de la susceptibilité du milieu dans lequel se trouve le noyau considéré. C'est ainsi que pour un échantillon de forme cylindrique placé dans un champ H_o, le champ effectif est : $H = H_o(1 + \frac{2}{3}\pi k)$

Pour notre part nous avons utilisé une méthode du premier groupe, la méthode de GOUY-PASCAL.

1° - Principe

D'une façon générale un élément de volume dV placé dans un champ magnétique H est soumis à une force d'origine magnétique qui, suivant la direction Oz, est égale à :

$$df = I \frac{\delta H}{\delta z} dV \qquad (1)$$

I, intensité d'aimantation de la substance considérée, est égale à kH (k étant la susceptibilité volumique) ou encore à $\rho_s \chi_s H$ (χ_s et ρ_s étant respectivement la susceptibilité et la masse spécifiques). On peut écrire :

$$df = \chi_s \rho_s H \frac{\delta H}{\delta z} dV \qquad (2)$$

Si l'échantillon a la forme d'un cylindre de section S et de génératrice parallèle à Oz (cf. figure 1) il vient

$$df = \chi_s \rho_s H \frac{\delta H}{\delta z} Sdz \qquad (3)$$

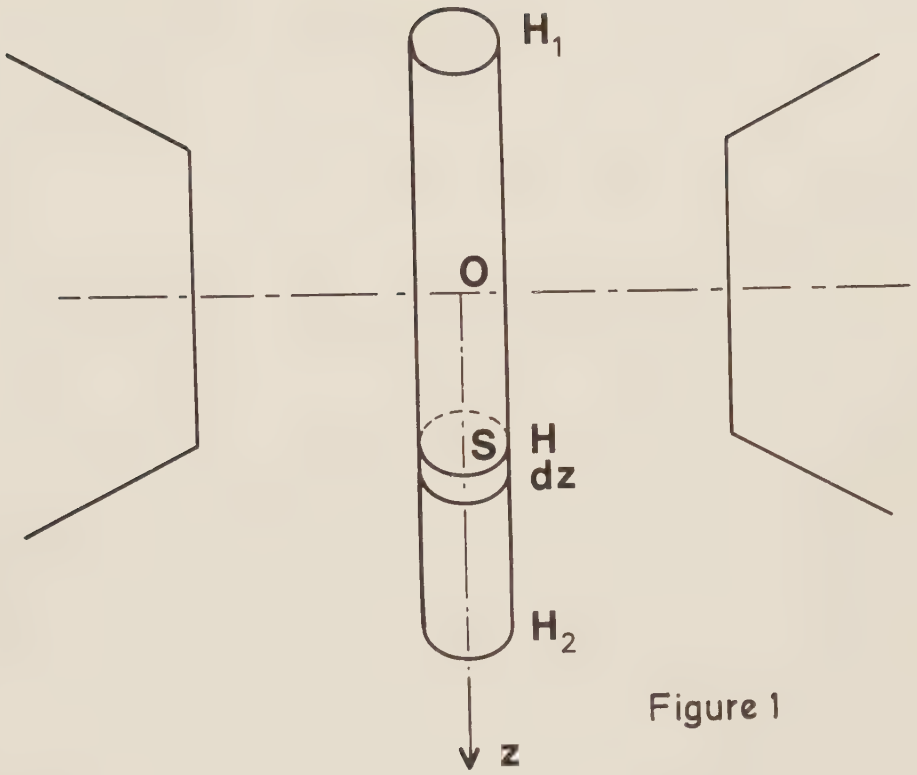


Figure 1

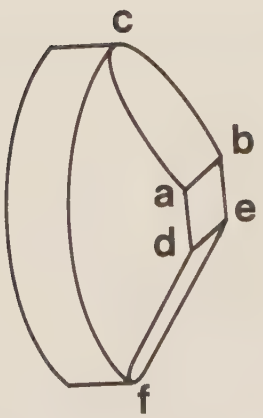


Figure 2

Si la champ H n'est fonction que de z et si S et ρ_s sont constants, la force s'exercant sur tout le cylindre est :

$$f = \chi_s \rho_s S \int_1^2 H \frac{\delta H}{\delta z} dz \quad (4)$$

$$f = \frac{1}{2} \chi_s \rho_s S (H_1^2 - H_2^2) \quad (5)$$

H_1 et H_2 étant les valeurs du champ H aux deux extrémités du cylindre.

En pratique l'échantillon est contenu dans un tube enveloppe et ainsi mesure-t-on la somme des forces s'exerçant sur ce tube (f_T) et sur la substance (f_S)

$$F = f_T + f_s$$

On est ainsi conduit à effectuer une deuxième mesure sur le tube "vide" c'est-à-dire plein d'air qui nous donne

$$F' = f_T + f_a$$

avec d'après (5) $f_a = \frac{1}{2} \chi_a \rho_a S (H_1^2 - H_2^2)$

(χ_a et ρ_a étant respectivement la susceptibilité spécifique et la masse spécifique de l'air).
Il vient

$$F - F' = \frac{1}{2} S (H_1^2 - H_2^2) (\chi_s \rho_s - \chi_a \rho_a) \quad (6)$$

La détermination de la quantité S $(H_1^2 - H_2^2)$ est évitée par l'emploi d'une substance étalon (χ_e, ρ_e) à l'aide de laquelle on réalise une troisième mesure :

$$F'' - F' = \frac{1}{2} S (H_1^2 - H_2^2) (\chi_e \rho_e - \chi_a \rho_a) \qquad (7)$$

En effectuant le rapport entre les relations (6) et (7) nous obtenons :

$$\frac{F - F'}{F'' - F'} = \frac{\chi_s \rho_s - \chi_a \rho_a}{\chi_e \rho_e - \chi_a \rho_a} = \lambda \qquad (8)$$

Les quantités F, F' et F'' sont déterminées expérimentalement, les quantités χ_a, ρ_a et ρ_e sont données par les tables de constantes. On peut donc calculer χ_s en utilisant la relation (8) sous la forme :

$$\chi_s = \lambda \frac{\rho e}{\rho_s} (\chi_e - \frac{\chi_a \rho_a}{\rho_e}) + \frac{\chi_a \rho_a}{\rho_s} \qquad (9)$$

ou encore $$\chi_s = \lambda \frac{\rho_e}{\rho_s} (\chi_e - \frac{k_a}{\rho_e}) + \frac{k_a}{\rho_s} \qquad (9')$$

Rappelons ici que :

k_a susceptibilité de l'air est égale à $0{,}029.10^{-6}$ C.G.S. (28) χ_e susceptibilité spécifique de la substance étalon est égale, dans le cas de l'eau, à $-0{,}720.10^{-6}$ C.G.S. (28)

Compte tenu de ces valeurs numériques, la formule (9') devient :

$$k_s = C_1 \lambda + C_2 \qquad (10)$$

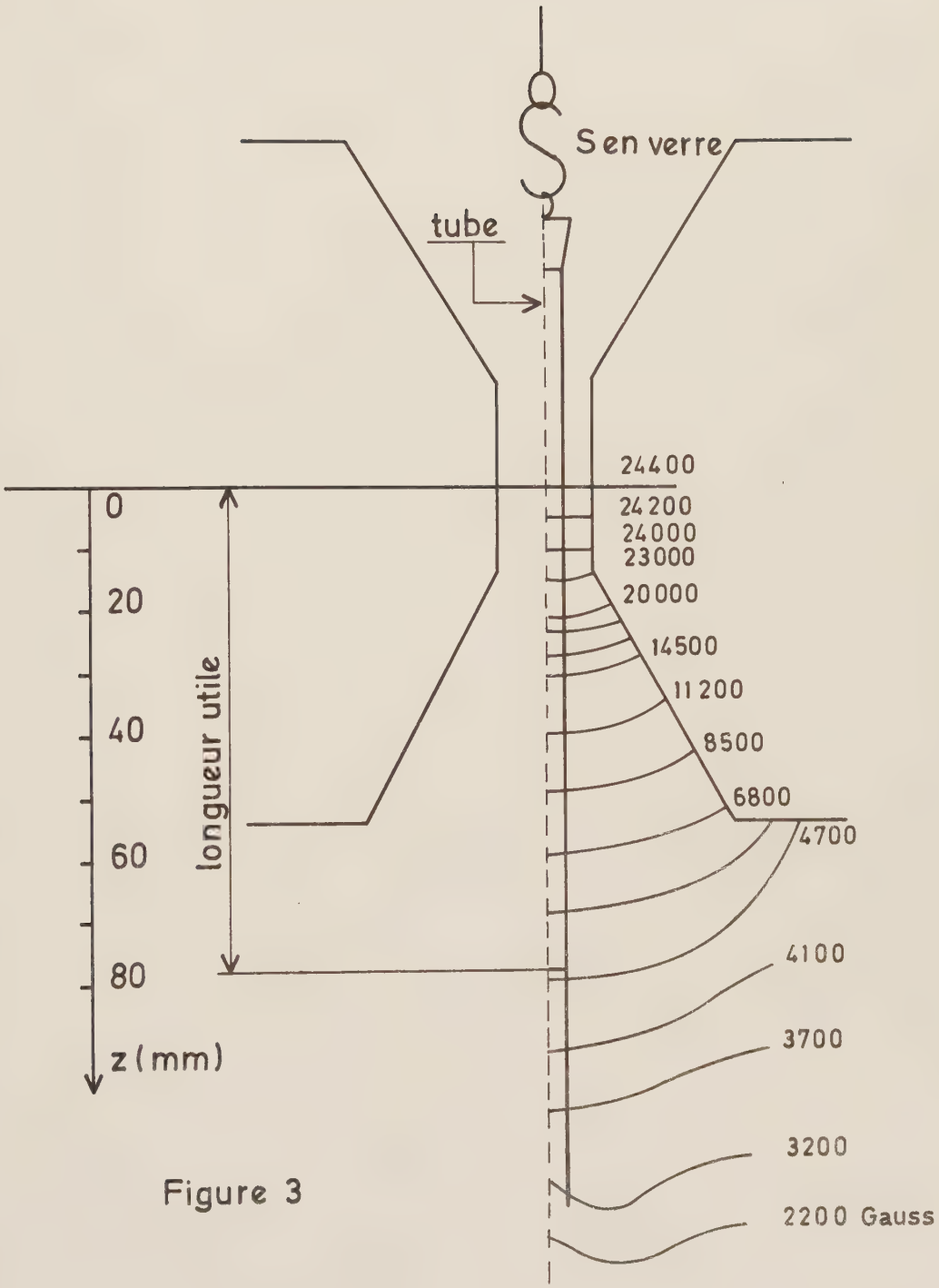

S en verre
tube
24400
24200
24000
23000
20000
14500
11200
8500
6800
4700
4100
3700
3200
2200 Gauss
0
20
40
60
80
z (mm)
longueur utile

Figure 3

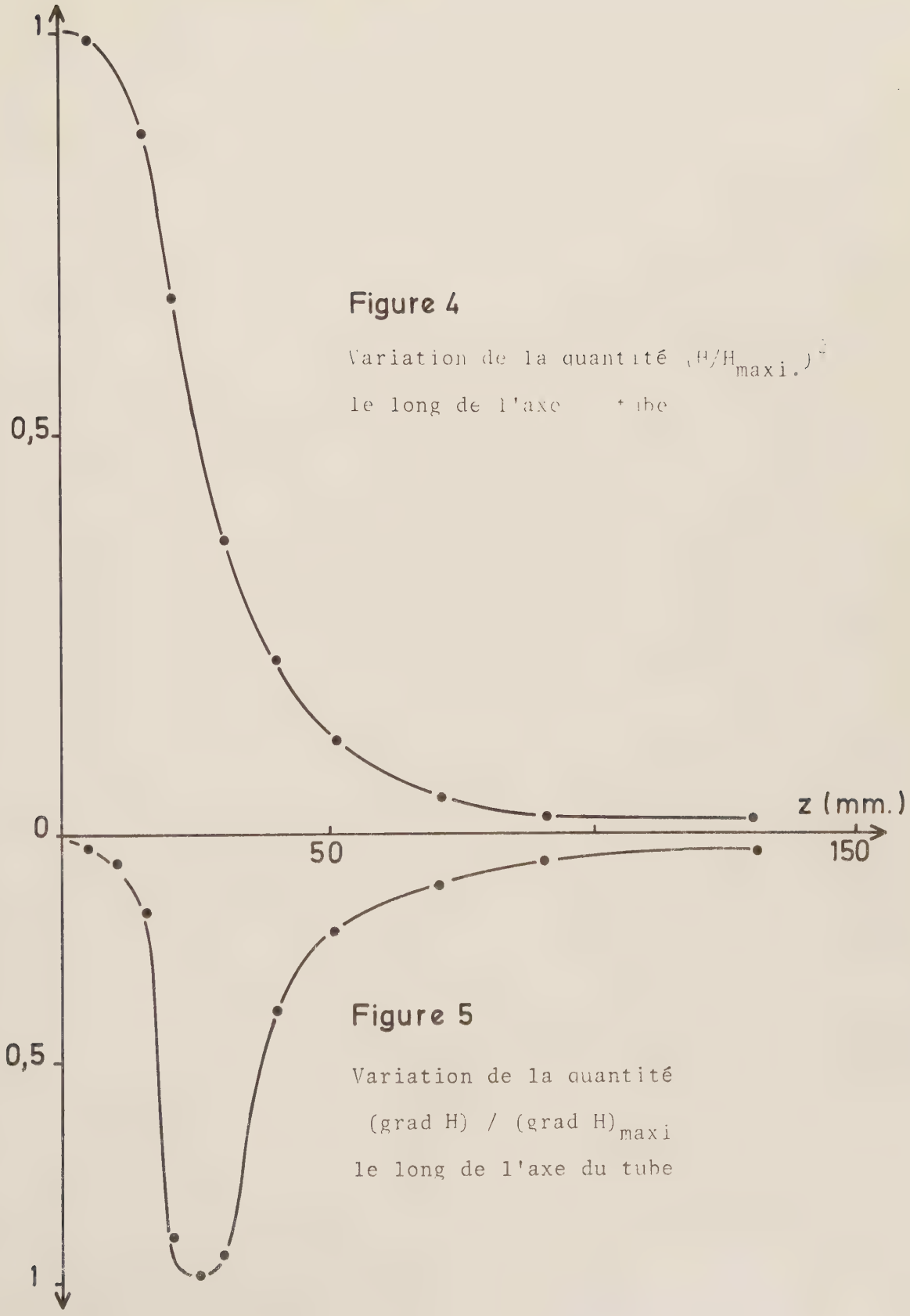


Figure 4

Variation de la quantité $(H/H_{maxi.})$ le long de l'axe du tube

Figure 5

Variation de la quantité $(\text{grad } H) / (\text{grad } H)_{maxi}$ le long de l'axe du tube

avec $C_1 = -0{,}7477.10^{-6}$ et $C_2 = 0{,}029.10^{-6}$

2° - Dispositif expérimental

a) l'électro-aimant

Le champ magnétique est produit par l'électro-aimant du Laboratoire muni de pièces polaires particulières.

Ces pièces polaires (cf. figure 2) sont des pièces tronconiques sur lesquelles on a abattu deux zones planes. Suivant FERT (29) elles permettent d'obtenir une grande stabilité de l'échantillon dans le champ tout en conservant à celui-ci des valeurs élevées. L'emploi de ces pièces confère aux lignes de force du champ l'allure représentée sur la figure 3.

L'électro-aimant est alimenté par un courant de 35 ampères sous une différence de potentiel de 150 volts. Il est refroidi par circulation d'eau. Il est possible d'inverser le sens du courant dans les bobines, ce qui permet d'enlever l'aimentation rémanante. La valeur maximale du champ est de 25.000 gauss environ, au centre de l'entrefer (voir figure 3).

L'examen des courbes des figures 4 et 5 permet de constater que la plus grande partie de la force magnétique est localisée dans la zone comprise entre z = 15 mm, z = 70 mm. On remarque d'ailleurs que dans cette même zone les variations de $(\frac{H}{H\ max})^2$ sont identiques le long de l'axe Oz et le long d'un axe O'z' parallèle à ce dernier et distant de 3 mm.

b) Le tube et la balance

C'est à partir de la topographie du champ (fig 3, 4 et 5) qu'on a pu déterminer les caractéristiques géométriques du tube enveloppe.

- Sa partie utile est limitée à 70 ou 80 mm

- Sa lumière intérieure devra avoir un diamètre inférieur à 6 mm de telle sorte que tous les points d'une même section droite soient soumis à la même force.

Le tube vide pèse $\simeq$ 22 g. , sa longueur totale étant de 30 cm. Il est suspendu à l'aide d'un S en verre et d'un fil de platine au plateau d'une balance semi-automatique "Bunge" à amortissement dont la sensibilité est de l'ordre de 1.10^{-5}g . L'emploi d'un cavalier, jouant sur le $\frac{1}{10.000}$ de g. permet de maintenir la balance, aux environs immédiats de sa position d'équilibre, ainsi lors de la pesée la surface de séparation air-substance reste au centre de l'entrefer.

Le poids des substances mesurées est de l'ordre de 1,5 g. et les poussées observées sont voisines de 40 mg.

3° - Précision des mesures

On peut, à partir de la formule générale

$$\chi_M = \frac{M}{\rho}(\lambda C_1 + C_2), \qquad \text{avec } \lambda = \frac{f_s - f_a}{f_o - f_a}$$

développer un calcul d'erreur. Dans le cas des liquides :

$$\frac{\Delta\chi_M}{\chi_M} = \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta\rho}{\rho} + \frac{\Delta(\lambda C_1 + C_2)}{\lambda C_1 + C_2}$$

ou

$$\frac{\Delta\chi_M}{\chi_M} = \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta\rho}{\rho} + \frac{\Delta(\lambda C_1)}{\lambda C_1 + C_2}$$

comme $C_1 >> C_2$

$$\frac{\Delta\chi_M}{\chi_M} = \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta\rho}{\rho} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$$

en développant le troisième terme

et compte tenu du fait que : $f_s \simeq f_o >> f_a$ il vient :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{2\Delta f}{f} \qquad \text{avec } f = f_s \simeq f_o$$

et $$\frac{\Delta\chi_M}{\chi_M} = \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta\rho}{\rho} + \frac{2\Delta f}{f} \quad .$$

Il semblerait donc que l'erreur sur χ_M doive être déterminée essentiellement par l'erreur sur ρ. En effet $\frac{\Delta M}{M}$ est de l'ordre de 1.10^{-5} et, compte tenu de la sensibilité de la balance utilisée,

$$\frac{\Delta f}{f} \simeq \frac{10^{-5}}{4.10^{-2}} \simeq 0{,}25.10^{-3}$$

On devrait avoir ainsi $\frac{\Delta\chi_M}{\chi_M} \simeq \frac{\Delta\rho}{\rho} \simeq 1.10^{-3}$

En réalité cette précision n'est jamais atteinte et, en règle générale, l'expérience montre que $\frac{\Delta\chi_M}{\chi_M} \simeq 1.10^{-2}$
Cet état de chose peut être attribué à deux causes principales : erreur de positionnement ou de remplissage du tube, fluctuations du champ magnétique.

Si, à l'aide d'un cathétomètre, il est relativement facile d'obtenir un positionnement convenable du tube dans l'entrefer, il est au contraire très difficile d'éliminer les erreurs de remplissage. Pour que le volume de l'échantillon soit aussi voisin que possible de celui de la substance étalon on peut :

- soit ajuster le ménisque par rapport à un repère fixe gravé sur le tube (l'erreur ainsi commise sur le volume est de l'ordre de 1.10^{-2}) ;

- soit, connaissant le volume de substance étalon et la densité de l'échantillon, ajuster par pesée le volume de celui-ci. L'erreur est dans ce cas inférieure à 1.10^{-3} .

Dans un ordre d'idées voisin il faut également tenir compte de la nature du gaz surmontant le produit (échantillon ou étalon) et sur la présence éventuelle de vapeurs si l'échantillon présente une forte tension de vapeur.

Les fluctuations du champ magnétique sont limitées par stabilisation manuelle de l'intensité du courant circulant dans les bobines et on peut estimer que les variations résiduelles sont de l'ordre de 1.10^{-3}. Elles se traduisent par des oscillations du fléau de la balance entraînant une indétermination sur la force mesurée égale à $0,5.10^{-4}$g.

Dans le cas des solutions on fait intervenir l'expression

$$\chi_M = \frac{1}{p}\left(k_x - \chi_s(d_x - p)\right)M$$

qui donne la susceptibilité moléculaire χ_M du soluté en fonction de la susceptibilité volumique (k_x) de la solution et de la susceptibilité spécifique (χ_s) du solvant, d_x et p représentant respectivement la densité et la concentration (g/cm^3) de la solution.

L'erreur sur χ_M dépend ici de la valeur de p et le l'écart entre les susceptibilités du solvant et du soluté. On peut considérer que cette erreur est généralement voisine de 3%.

4° - Les unités

Suivant l'habitude consacrée par l'usage nous exprimerons les susceptibilités moléculaires en unités électromagnétiques C.G.S. non rationalisées; les susceptibilités volumiques étant alors exprimées en u.e.m. C.G.S. cm^{-3}

TABLEAU I

GRANDEURS	RELATIONS ENTRE CES GRANDEURS	EQUATIONS AUX DIMENSIONS C.G.S.e.m.(N.R.)	UNITES CONVENTIONNELLES
Force	$F=\frac{mm'}{\mu r2}$	LMT^{-2}	dyne
Distance		L	cm
Perméabilité magnétique		1	
Masse magnétique	$H=\frac{m}{\mu r2}$	$L^{3/2}\ M^{1/2}\ T^{-1}$	c.g.s u.e.m.
Champ magnétique		$L^{-1/2}\ M^{1/2}\ T^{-1}$	gauss
Induction magnétique	$B=\mu H$	$L^{-1/2}\ M^{1/2}\ T^{-1}$	gauss
Intensité d'aimentation	$B=H+4\pi I$	$L^{-1/2}\ M^{1/2}\ T^{-1}$	gauss
Susceptibilité volumique	$I=kH$	1	c.g.s.u.e.m. cm^{-3}
Susceptibilité spécifique	$\chi=\frac{k}{d}$	$L^{3}\ M^{-1}$	c.g.s.u.e.m. g^{-1}
Susceptibilité moléculaire	$\chi_M=\chi\ M$	L^{3}	c.g.s.u.e.m.

TABLEAU II

GRANDEURS	NOMENCLATURE M.K.S.A.	VALEUR EN u.e.m.C.G.S. DE L'UNITE M.K.S.A.
champ H	ampère-mètre^{-1}	10^{-3}
induction B	weber-mètre^{-2}	10^{4}
moment M	ampère-mètre^{2}	10^{3}
intensité d'aimantation I	ampère-mètre^{-1}	10^{-3}
susceptibilité volumique k		$(4\pi)^{-1}$
susceptibilité spécifique χ	mètre^{3}-kilogramme^{-1}	$(4\pi)^{-1}.10^{3}$
susceptibilité moléculaire χ_M	mètre^{3}-mole^{-1}	$(4\pi)^{-1}.10^{6}$

Cette dénomination est purement arbitraire, en effet le système électromagnétique C.G.S. non rationalisé est défini en prenant la perméabilité du vide (μ) égale à 1, l'examen de la relation $k = \frac{\mu-1}{4\P}$ montre que la susceptibilité volumique k est un nombre sans dimension.

Dans le tableau I nous avons rassemblé les principales grandeurs utilisées en magnétisme ainsi que leurs équations aux dimensions, dans le système électromagnétique C.G.S. non rationalisé. On peut constater que les susceptibilités moléculaires ont la dimension d'un volume et pourraient être exprimées en cm^3.

Dans le tableau II nous indiquons la correspondance existant entre les valeurs exprimées dans le système électromagnétique C.G.S. non rationalisé et celles obtenues dans le système M.K.S.A. rationalisé.

B - LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Comme nous l'avons vu précedemment la condition de résonance pour un noyau engagé dans un édifice materiel est :

$$\upsilon_i = \frac{\gamma}{2\pi} H_o(1-\sigma_i)$$

H_o étant le champ externe et σ_i un facteur significatif de la présence des électrons autour du noyau et appelé constante d'écran.

Pour préciser la valeur de cette quantité il faudrait connaître la fréquence de résonance υ_o correspondant, pour le même champ H_o, au noyau isolé soit :

$$\upsilon_o = \frac{\gamma}{2\pi} H_o$$

ce qui n'est généralement pas possible. On utilise donc une substance de référence renfermant un ou plusieurs noyaux de même nature que celui qu'on désire étudier. C'est ainsi que pour la résonance de ^1H la substance de référence la plus généralement employée est le tétraméthylsilane $(C\underline{H}_3)_4Si$. En attribuant les indices r et i aux grandeurs correspondant respectivement à la référence et à la substance inconnue, il vient :

$$\upsilon_r = \frac{\gamma}{2\pi} H_o(1-\sigma_r) \qquad \text{et} \qquad \upsilon_i = \frac{\gamma}{2\pi} H_o(1-\sigma_i)$$

d'où $$\sigma_i - \sigma_r = \frac{2\pi}{\gamma H_o} (\upsilon_r - \upsilon_i)$$

en remarquant que $\frac{\gamma H_o}{2\pi}$ est égal à υ_o fréquence du noyau nu :

$$\sigma_i - \sigma_r = \frac{\upsilon_r - \upsilon_i}{\upsilon_o}$$

La plupart des spectromètres opèrent à fréquence fixe (60 ou 100 MHz pour ^1H), la condition de résonance étant réalisée en faisant varier le champ externe. On est ainsi amené à caractériser la position de résonance par des valeurs de champ et, avec les mêmes conventions que précédemment, à considérer la quantité

$$\delta_i = \frac{H_i - H_r}{H_o}$$

qui est le <u>déplacement chimique</u> caractérisant la résonance des noyaux de la substance à examiner par rapport à ceux de la référence. Cette grandeur, sans dimension, est exprimée en ppm :

parties par million du champ inducteur H_o. Pour repasser aux constantes d'écran σ, on peut écrire :

$$\upsilon_r = \frac{\gamma H_o}{2\pi}(1-\sigma_r) = \frac{\gamma}{2\pi} H_r$$

$$\text{et } \upsilon_i = \frac{\gamma}{2\pi} H_i$$

$$\text{d'où } \quad H_i - H_r = \frac{2\pi}{\gamma}(\upsilon_r - \upsilon_i)$$

$$\text{et } \quad \delta_i = \frac{H_i - H_r}{H_o} = \frac{2\pi}{\gamma} \frac{\upsilon_r - \upsilon_i}{H_o} = \frac{\upsilon_r - \upsilon_i}{\upsilon_o} = \sigma_i - \sigma_r$$

En plus de ce premier paramètre (σ ou δ) il est nécessaire, pour interpréter la structure fine des raies de résonance, d'en introduire un second : la constante de couplage J qui caractérise la polarisation mutuelle des noyaux par l'intermédiaire des électrons.

Nous ne nous attarderons pas sur le problème général de l'analyse des spectres de résonance car ceux que nous envisagerons dans la suite de ce travail sont tous analysables dans une approximation du premier ordre. Ils correspondent à des systèmes de spin dans lesquels, ou bien n'interviennent aucune constante de couplage , N-$C\underline{H}_3$ ou B-$C\underline{H}_3$par exemple, ou bien intervient une seule constante de couplage dont la valeur est faible par rapport aux déplacements

$$\delta\upsilon_o >> J$$

Dans ces cas simples la multiplicité n, caractérisant la structure fine est donnée simplement par :

$$n = 2I + 1$$

I étant le spin total de la particule ou de l'ensemble de particules équivalentes avec lesquelles se couple le noyau envisagé. C'est ainsi que dans le cas le plus fréquemment rencontré, celui des groupements $N\text{-}C_2\underline{H}_5$, on observera :

- pour les noyaux $N\text{-}C\underline{H}_2$ un quadruplet résultant du couplage avec la particule complexe $C\underline{H}_3$ de spin total 3/2;
- pour les noyaux $N\text{-}C\text{-}C\underline{H}_3$ un triplet dû au couplage avec la particule $C\underline{H}_2$ pour laquelle I = 1.

Les déplacements chimiques correspondant aux noyaux $C\underline{H}_3$ et $C\underline{H}_2$ sont obtenus en mesurant la distance séparant le centre des massifs d'absorption qui leur correspondent du pic de la référence $\left((CH_3)_4Si\right)$. A l'intérieur de chacun des massifs d'absorption les pics de structure fine sont équidistants. Cette distance identique dans les 2 massifs mesure la constante de couplage J.

Les spectres de résonance sont obtenus à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer R-10 dont la principale particularité réside dans le fait que le champ polarisant (H≈14,1 kilo-gauss) est produit par un aimant permanent.

Un schéma simplifié de l'appareil est représenté sur la figure 6.

Le spectrographe étant équipé pour l'étude des noyaux ^1H et ^{11}B ,la fréquence des champs électromagnétiques excitateurs est maintenue constante à des valeurs respectivement égales à 60,00 MHz (^1H) et 19,25 MHz (^{11}B). Ces fréquences parcourent une bobine d'irradiation qui entoure l'échantillon et qui est également insérée dans un circuit permettant de détecter la résonance. Celle-ci est obtenue au cours d'un balayage imposé au champ polarisant grâce à des bobines auxiliaires placées au voisinage des pièces polaires.

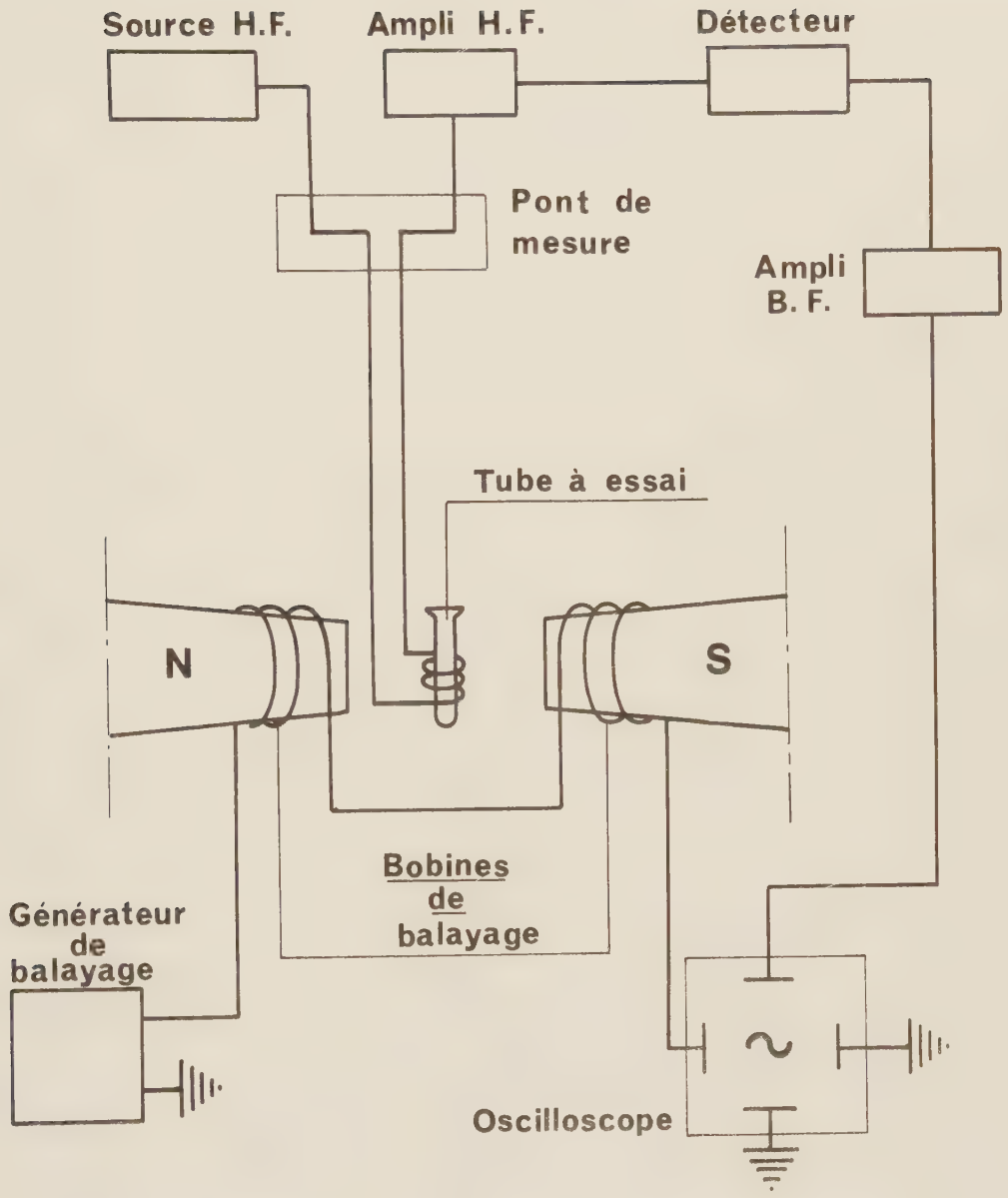


Figure 6

RMN : Schéma de principe du spectrographe

TABLEAU III-a

R	R'	E °C/mm	d^4_{20}	n^D_{20}
		BR_3 (30) (31)		
C_2H_5		85-87	0,6850	1,3970
C_3H_7		52/13	0,7220	1,4140
C_4H_9		92/14	0,7332	1,4158
C_5H_{11}		140/14	0,7449	1,4167
C_6H_{13}		120/0,4	0,7612	1,4200
		$B(OR)_3$ (32) (33) (34)		
CH_3		68	0,9311	1,3585
C_2H_5		117	0,8638	1,3739
C_3H_7		77/24	0,8584	1,3957
C_4H_9		116/15	0,8581	1,4096
C_5H_{11}		151/17	0,8577	1,4204
		$B(SR)_3$ (35) (36)		
C_2H_5		78/1,5	1,0194	1,5473
C_3H_7		121/2	0,9944	1,5320
C_4H_9		125/0,1	0,9690	1,5208
C_5H_{11}		153/0,1	0,9503	1,5118
C_6H_{13}		180/0,1	0,9370	1,5073
		$RB(OR')_2$ (37) (38)		
C_2H_5	C_4H_9	92/20	0,8238	1,4080
C_2H_5	C_7H_{15}	168/20	0,8325	1,4276
C_4H_9	C_4H_9	108/13	0,8210	1,4165
C_5H_{11}	C_4H_9	66/1	0,8294	1,4170
C_6H_{13}	C_4H_9	80/1	0,8315	1,4186
		R_2BOR' (39)		
C_4H_9		104/14	0,8081	1,4217
C_5H_{11}		121/15	0,8207	1,4224
C_6H_{13}		97/0,4	0,8215	1,4328

TABLEAU III-b

R	R'	E °C/mm	d^4_{20}	n^D_{20}
		$(R_2B)_2O$ (40)		
C_4H_9		137/13	0,7897	1,4261
C_6H_{13}		52/0,7	0,8048	1,4380
		BX_3 (41) (42)		
BCl_3		12-13	*1,3494 (11)	–
BBr_3		90	2,6360	1,5270
BI_3		(43)	*3,3500 (40)	–
		$RB(SR')_2$ (43)		
C_4H_9	C_3H_7	68/0,1	0,8790	1,4723
C_4H_9	C_4H_9	162/13	0,9060	1,4930
C_5H_{11}	C_4H_9	173/13	0,8988	1,4865
		R_2BSR' (39)		
C_4H_9	C_4H_9	125/13	0,8326	1,5540
C_6H_{13}	C_4H_9	119/0,5	0,8177	1,4368
		$RBCl_2$ (44) (45) (46) (47)		
C_5H_{11}		131-132	1,0130	
C_6H_{13}		151-152	0,9805	1,4270
		R_2BCl (45) (48)		
C_5H_{11}		99/12	0,8679	1,4320
C_6H_{13}		85/0,6	0,9006	–
		$ROBCl_2$ (45) (49)		
CH_3		58-59	1,2092	1,3900
C_2H_5		80-81	1,1397	1,3942
C_4H_9		102-110	1,0732	1,4028

*densités mesurées respectivement à 11°C et 40°C

TABLEAU III -c

R	R'	E °C/mm	d^4_{20}	n^D_{20}
		$(RO)_2BCl$ (45) (50)		
CH_3		74-75	1,0798	1,3792
C_2H_5		112-113	0,9851	1,3868
C_4H_9		51/0,7	0,9463	1,4028
C_6H_{13}		62/0,5	0,9225	1,4113
		$RB(OR')Cl$ (45) (44)		
C_6H_{13}	C_4H_9	78-80/0,1	0,9010	1,4230
		$RBBr_2$ (51) (52) (53)		
C_2H_5		95	1,8574	1,4782
C_3H_7		32/19	1,5819	1,4670
		R_2BBr (51) (52) (52)		
C_3H_7		38/11	1,1021	1,4380
C_4H_9		39/0,5	1,0424	1,4470
		R_2BI (54)		
C_3H_7		72/26	1,5254	–

TABLEAU III-d

R	R'	E °C/mm	d_{20}^{4}	n_{20}^{D}
		$B(NR_2)_3$ (55) (56) (57) (58)		
CH_3		44-45/20	0,8348	1,4410
C_2H_5		103-104/15	0,8249	1,4450
C_4H_9		140-150/0,07	0,8488	1,4572
C_5H_{11}		172-173/0,05	0,8508	1,4620
C_6H_{13}		185-187/0,05	0,8552	1,4678
		$B(NHR)_3$ (59) (60) (61) (62)		
CH_3		55/30	0,8870	1,4460
C_2H_5		66-67/13	0,8335	1,4386
C_4H_9		105-106/1	0,8352	1,4480
		R_2BNH_2 (62) (63) (64) (65)		
C_4H_9		68-69/20	0,7689	1,4269
C_5H_{11}		67-68/0,1	0,8111	1,4297
C_6H_{13}		114-116/0,4	0,8174	1,4352
		$RB(NR'_2)_2$ (58) (66)		
C_4H_9	C_4H_9	101/0,1	0,8413	1,4569
C_5H_{11}	C_4H_9	120/0,2	0,8490	1,4595
		$R_2BNR'_2$ (58) (67) (68)		
C_4H_9	C_2H_5	50-51/1	0,7805	1,4375
C_4H_9	C_4H_9	146-147/14	0,7996	1,4422
C_5H_{11}	C_2H_5	104-105/11	0,8196	1,4500
C_5H_{11}	C_4H_9	72/0,1	0,8243	1,4560
C_6H_{13}	C_4H_9	98/0,1	0,8310	1,4610

TABLEAU III-e

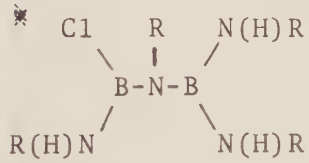
R	R'	E °C/mm	d^4_{20}	n^D_{20}
		$ClB(NR'_2)_2$ (58) (69)		
CH_3		47-48/19	0,9710	1,448
C_2H_5		84-86/16	0,9350	1,455
C_4H_9		43/0,07	0,9884	1,456
		$Cl_2BNR'_2$ (58) (67)		
C_2H_5		150	1,0636	1,4390
C_4H_9		470/0,07	1,0094	1,4500
		$BrB(NR'_2)_2$ (70) (71)		
CH_3		24-26°/0,9	1,2161	1,4758
C_2H_5		45-50/0,1	9,2060	1,4766
		$Br_2BNR'_2$ (71) (72) (73)		
CH_3		49-50/11	1,7555	1,4992
C_2H_5		65-67/11	1,5520	1,4860
		$FB(NR_2)_2$ (57) (75)		
CH_3		110 *		
C_2H_5		54/14	0,8560	1,4203
		$ROB(NR'_2)_2$ (58) (67) (69)		
C_2H_5	CH_3	44-46/15 *		
C_4H_9	C_2H_5	62-63/0,1	0,8422	1,4352
C_4H_9	C_4H_9	128-131/0,1	0,8445	1,5111

* caractérisés en R.M.N. H^1

TABLEAU III-f

R	R'	E °C/mm	d_{20}^4	n_{20}^D
		$(RO)_2BNR'_2$ (58) (69)		
C_4H_9	C_2H_5	59-61/0,1	0,8543	1,4233
C_4H_9	C_4H_9	103-105/0,1	0,8612	1,4309
		$RB(NHR')_2$ (60) (63) (64)		
C_4H_9	C_2H_5	71/12	0,7935	1,4304
C_6H_{13}	C_2H_5	79/11	0,8229	1,4442
		$R_2B(NHR')_2$ (60) (63)		
C_4H_9	C_4H_9	106-107/13	0,7838	1,4295
C_5H_{11}	C_3H_7	55-57/0,1	0,7920	1,4300
C_5H_{11}	C_4H_9	72-74/0,1	0,7984	1,4342
C_6H_{13}	C_4H_9	93-95/0,07	0,8059	1,4387
		$ROB(NHR')_2$ (60) (62)		
C_4H_9	C_2H_5	43/0,07	0,8655	1,4319
		$(RO)_2BNHR'$ (60) (62)		
C_4H_9	C_2H_5	40/0,07	0,8736	1,4105

TABLEAU III-g

R = t-C_4H_9	E °C/mm	d_{20}^4	n_{20}^D
* $B[N(H)R]_3$	35/0,4	0,8020	1,4265
* $ClB[N(H)R]_2$	75/12	0,9044	1,4348
* $Cl_2B\ N(H)R$	55/40	1,0550	1,4350
*	125-130/0,07	0,9491	1,4458
* 	110/1	0,9125	1,4582
** $(ClBNR)_4$	(240)		

Ref. * (76) ** (91)

TABLEAU III - h

	E °C/mm	d^4_{20}	n^D_{20}
	$(HBNH)_3$ (77)		
$(HBNH)_3$	55	0,8404	1,3821
	$(HBNR)_3$ (77) (78)		
$(HBNCH_3)_3$	125/74	0,8497	1,4372
$(HBNC_2H_5)_3$	66/20	0,8250	1,4365
$(HBNC_4H_9)_3$	78/0,1	0,8398	1,4505
	$(RBNR')_3$ (78) (79)		
$(CH_3BNCH_3)_3$	(98-100)		
$(CH_3BNC_4H_9)_3$	131/0,5	0,8760	1,4753
$(C_2H_5BNC_2H_5)_3$	(88,5-89)		
$(C_4H_9BNCH_3)_3$	110/0,2	0,8708	1,4678
	$(RBNH)_3$ (78 (80) (81)		
$(C_4H_9BNH)_3$	92/0,03	0,8515	1,4522
$(C_5H_{11}BNH)_3$	115/0,8	0,8516	1,4563
$(C_6H_{13}BNH)_3$	143-145/0,1	0,8521	1,4578
	$(C1BNH)_3$ (82) (83)		
$(C1BNH)_3$	(83-85)		
	$(C1BNR)_3$ (84)		
$(C1BNCH_3)_3$	(163-165)		
$(C1BNC_2H_5)_3$	80/0,5 (55)	$1,1578^{60}$	$1,4725^{55*}$
$(C1BNC_4H_9)_3$	145/0,6 (30)	$1,0725^{35}$	$1,4735^{35*}$

*indices mesurés respectivement à 55 °C et 35 °C

TABLEAU III-i

$(BrBNR)_3$ (84)			
$(BrBNCH_3)_3$	(142-143)		
$(BrBNC_2H_5)_3$	(80)	$1,5800^{80}$	
$(BrBNC_4H_9)_3$	155/0,7	1,4120	(coloré)
$(FBNR)_3$ (85)			
$(FBNCH_3)_3$	(83-85)		
$(FBNC_2H_5)_3$	61/12	1,0606	1,4025
$(ROBNR)_3$ (60) (86)			
$(CH_3OBNCH_3)_3$	124-125/9	1,0490	1,4663
$(CH_3ORNC_2H_5)_3$	135/1	0,9865	1,4628
$(C_4H_9OBNC_2H_5)_3$	148-150 /0,25	0,9162	1,4582
$(RBO)_3$ (87) (88) (37)			
$(CH_3BO)_3$	74-76	0,8903	1,3670
$(C_2H_5BO)_3$	55-56/14	0,9084	1,4048
$(C_4H_9BO)_3$	70-72/0,7	0,8704	1,4197
$(C_6H_{13}BO)_3$	116-118/0,1	0,8596	1,4335
$(ROBO)_3$ (88) (89)			
$(CH_3OBO)_3$	–	1,2350	1,4033
$(C_2H_5OBO)_3$	–	1,1137	1,4078

CHAPITRE 3

PREPARATIONS ET CARACTERISATIONS

Les composés étudiés dans ce travail ayant tous été obtenus, à partir de préparations décrites dans la littérature (et certains d'entre eux ayant été déjà préparés au laboratoire, en vue d'études magnétooptiques par J-P. LAURENT et M. PASDELOUP*), il nous a paru préférable de présenter ces modes de synthèse sous une forme simplifiée afin de mettre en évidence les principaux processus réactionnels auxquels elles font appel, et afin de souligner aussi les particularités de certaines de ces préparations, plutôt que de faire une étude purement descriptive et exhaustive des manipulations que nous avons dues effectuer.

Dans le tableau III où nous avons regroupé les composés préparés en fonction de la nature des liaisons qu'ils comportent, on peut trouver

- d'une part, les valeurs des trois constantes physiques principales résultant de nos propres déterminations:
  - température d'ébullition (et point de fusion**)
  - indice de réfraction à 20° C pour la raie jaune du sodium, mesuré avec un réfractomètre d'Abbe (précision de 0,1 %)
  - densité par rapport à l'eau à 4° C (précision de l'ordre de 0,1%)

---

* On peut se rapporter à ce sujet aux références du tableau III

** Les points de fusion sont indiqués entre paranthèses dans la colonne 2 du tableau III

- d'autre part,les références des articles auxquels on peut se rapporter pour avoir le détail des préparations ainsi que les principales constantes physiques antérieurement proposées :

Nous envisagerons séparément les cas des préparations des composés acycliques du bore tricoordonné et des composés cycliques du bore tricoordonné.

A - COMPOSES ACYCLIQUES

PROCESSUS GENERAUX

L'examen du tableau IV où figurent les principaux processus de préparation amène certaines remarques.

- toutes les synthèses utilisent comme matière première contenant du bore, les halogénures de bore, en particulier le trichlorure de bore BCl_3.
- elles font appel à 3 types de réaction :

1°) Réactions de substitution qui sont d'ailleurs les plus utilisées. Elles mettent en jeu d'une manière générale deux réactifs, dont un seul comporte du bore.

Dans le schéma ci-dessous nous indiquons dans quel ordre nous avons pu opérer ces substitutions à partir des halogénures de bore.

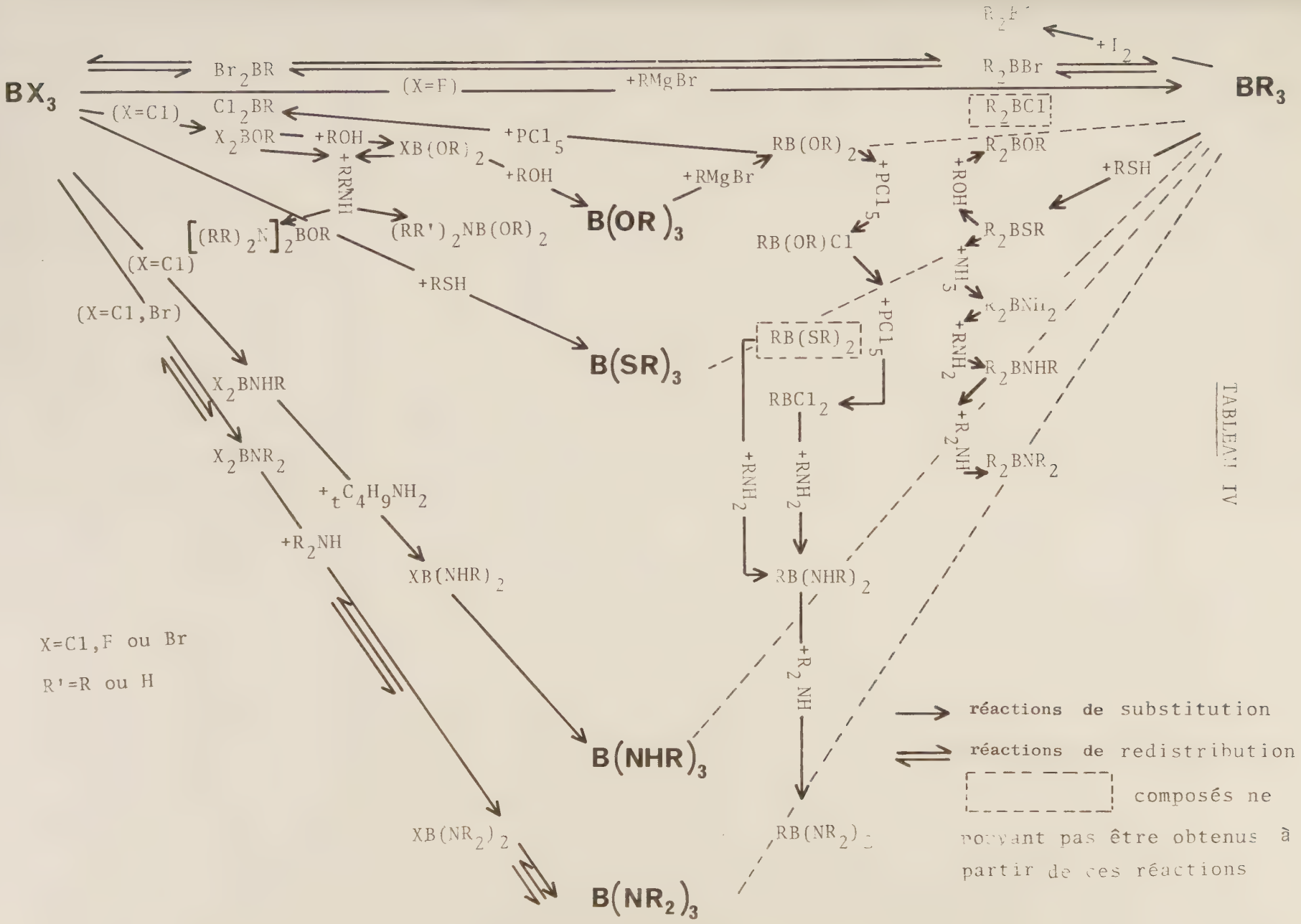
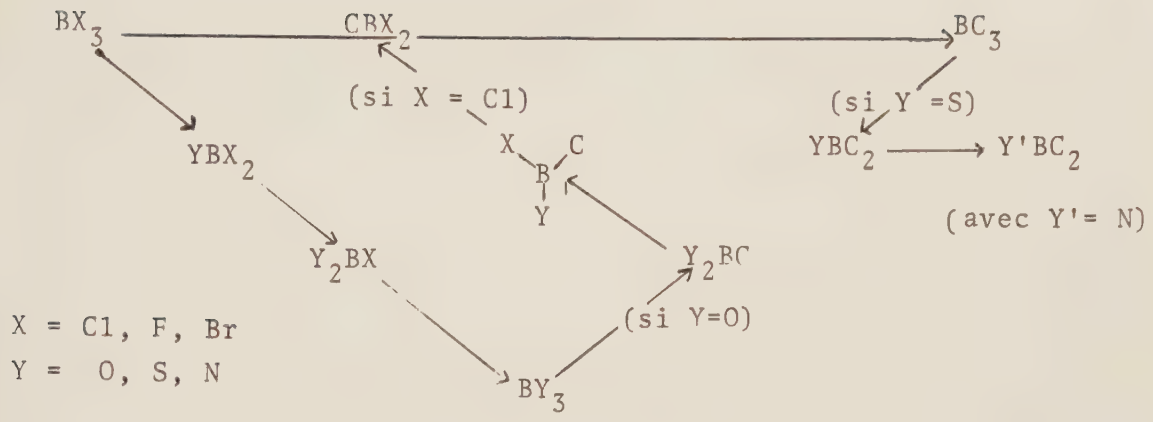
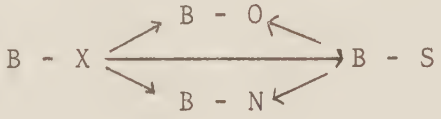

BX3
Br2BR
(X=F)
+RMgBr
R2BBr
+I2
BR3
(X=Cl)
Cl2BR
X2BOR
+ROH
XB(OR)2
+PCl5
RB(OR)2
R2BCl
R2BOR
+RSH
+RRNH
+ROH
+RMgBr
B(OR)3
[(RR)2N]2BOR
(RR')2NB(OR)2
RB(OR)Cl
R2BSR
+NH3
(X=Cl)
+RSH
+PCl5
R2BNH2
(X=Cl,Br)
RB(SR)2
+RNH2
R2BNHR
B(SR)3
X2BNHR
RBCl2
+R2NH
X2BNR2
R2BNR2
+tC4H9NH2
+RNH2
+RNH2
+R2NH
XB(NHR)2
RB(NHR)2
B(NHR)3
XB(NR2)2
RB(NR2)2
B(NR2)3
X=Cl,F ou Br
R'=R ou H
réactions de substitution
réactions de redistribution
composés ne pouvant pas être obtenus à partir de ces réactions

TABLEAU IV

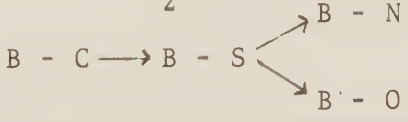


Parmi ces réactions de substitution on peut distinguer trois types principaux

a) les réactions* où interviennent des réactifs à hydrogène mobile (ROH,RSH, R_2NH...). Si le composé du bore mis en jeu est un trihalogénure BX_3 ,en particulier BCl_3, on peut effectuer trois substitutions de ce type sur les trois liaisons B - X



Au contraire,les trialcoylbore ne permettent d'atteindre que les composés monosubstitués C_2BY



---

* qualifiées en anglais de "protonolysis of B-X bond" (90)

b) les réactions* où intervient un composé organométallique et qui résident dans le transfert d'un groupement organique du métal au bore soit :

$$BF_3 + 3RMgBr \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} BR_3 + 3FMgBr$$

$$B(OR)_3 + R'MgBr \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} R'B(OR)_2 + MgBrOR$$

c) les réactions** mettant en jeu un halogène qui se substitue à un reste alcoylique porté par un atome de bore

$$BR_3 + I_2 \rightarrow RI + R_2BI$$

2°) Réactions de redistribution qui font intervenir 2 réactifs contenant chacun un atome de bore soit

$$xBX_3 + yBX_3 \rightarrow (x+y)\ X_nBY_{3-n}$$

$$xBX_3 + yBC_3 \rightarrow (x+y)\ X_nBC_{3-n}$$

$$xBY_3 + yBC_3 \rightarrow (x+y)\ Y_nBC_{3-n}$$

avec x et y = 1 ou 2

Il s'agit de processus mettant en jeu des équilibres chimiques, les séparations ne sont possibles que si l'on arrive à contrôler leur cinétique.

Nous avons pu appliquer ce type de réaction à la préparation des bromoalcoylbore et non à celle des chloroalcoylbore.

---

* en anglais "transmetallation reactions" (90)

** en anglais "halodeboronation" (90)

3°) Réactions de transamination et de transestérification

Elles permettent à l'intérieur d'une série de passer d'un terme inférieur à ses homologues supérieurs et ceci d'autant plus facilement que l'amine ou l'alcool déplacé présente une température d'ébullition plus faible que celui de l'amine ou de l'alcool ajouté soit :

$$R_nB\left[N(CH_3)_2\right]_{3-n} + 3\text{-}n\,(C_4H_9)_2NH \rightarrow R_nB\left[N(C_4H_9)_2\right]_{3-n} + 3\text{-}n\,(CH_3)_2NH$$

$$R_nB(OC_2H_5)_{3-n} + 3\text{-}nC_3H_7OH \rightarrow R_nB(OC_3H_7)_{3-n} + 3\text{-}nC_2H_5OH$$

PROCESSUS PARTICULIERS

1°) Séries R_2BY et R_2BX

a) Alcoyldithiobore

On doit passer par l'intermédiaire des composés du bore tétracoordonné $RH_2B.NR_3$. En définitive on utilise les réactions suivantes

$$(RBO)_3 + 3(CH_3)_3N \xrightarrow{LiAlH_4} 3RH_2B.N(CH_3)_3$$

$$RH_2BN(CH_3)_3 + 2R'SH \rightarrow RB(SR')_2 + (CH_3)_3N + 2H_2$$

La préparation des composés $(RBO)_3$ sera décrite à la page 35 .

b) Alcoylchlorobore

L'agent halogénant est le pentachlorure de phosphore :

$$R_2BOBR_2 + PCl_5 \rightarrow 2R_2BCl + POCl_3$$

Les anhydrides dialcoylboriques R_2BOBR_2 ont été obtenus lors de la distillation des trialcoylbore dans les fractions supérieures, ils proviennent de l'oxydation de ces derniers en cours de préparation.

L'action de PCl_5 peut être controlée ce qui nous a permis d'obtenir successivement

- les alcoylalcoxychlorobore par rupture d'une seule liaison bore-oxygène des esters $RB(OR')_2$

$$RB(OR')_2 + PCl_5 \rightarrow RB(OR')Cl + POCl_3 + R'Cl$$

- les alcoyldichlorobore par rupture de deux liaisons B-O soit :

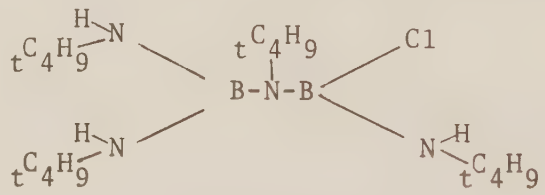
$$RB(OR')_2 + 2PCl_5 \rightarrow RBCl_2 + 2POCl_3 + 2R'Cl$$

2°) Composés comportant des restes butyliques tertiaires

L'utilisation de la tertio-butylamine nous a été imposée par le fait que les seuls composés stables du type $ClB(NHR)_2$ ou Cl_2BNHR sont ceux pour lesquels R = $_tC_4H_9$. Le rôle particulier joué par le groupement tertiaire butylique est en outre mis en évidence, par le fait que l'action du trichlorure de bore sur le tri-tertiobutylaminobore se traduit non seulement par des processus de substitution mais par une réaction d'addition qui conduit à un composé comportant 2 atomes de bore non adjacents

$$2B(NH_tC_4H_9)_3 + BCl_3 \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} (C_2H_5)_3N,HCl + ClB(NH_tC_4H_9)_2 +$$

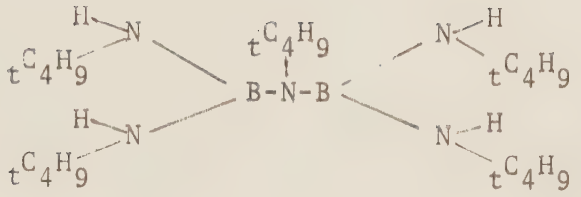
(I)



Une telle réaction n'est pas observée avec des groupements butyliques normaux.

L'action de deux moles d'amine ramifiées sur le composé (I) conduit au composé symétrique (II)

(II)



3°) Préparation du triiodure de bore

C'est le seul halogénure de bore que nous avons du synthétiser, BCl_3, BF_3, BBr_3 étant des produits commerciaux.

Nous avons utilisé la méthode décrite par MONGEOT (42), cet auteur a fait une étude systématique de l'action des hydrures alcolins ($NaBH_4$, KBH_4, $LiBH_4$) sur l'iode dans différents solvants organiques (hexane, heptane, octane).

La réaction mise en jeu est la suivante

$$MBH_4 + 4I_2 \rightarrow BI_3 + MI + 4HI$$

L'acide iodydrique est chassé en portant les solvants à ébullition.

Pour notre part nous avons utilisé l'action de KBH_4 sur l'iode bisublimé au sein de l'hexane, les rendements obtenus sont de l'ordre de 60%.

4°) Préparation des orthoborates

Bien que comme l'indique le tableau IV les orthoborates puissent être obtenus par l'action des alcools sur les halogénures de bore, nous avons adopté une méthode qui donne des rendements pratiquement de 100 %, et qui évite la manipulation des halogénures de bore . Elle consiste à faire agir l'alcool convenable sur l'anhydride B_2O_3, l'eau produite par la réaction

$B_2O_3 + 6\,ROH \rightarrow 2B(OR)_3 + 3H_2O$,étant éliminéé sous forme d'azéotrope avec le benzène, dans l'appareil de DEAN et STARK

Pour les termes éthyliques et méthyliques cette méthode n'est pas applicable directement car l'ester forme avec l'alcool un azéotrope dont la température d'ébullition est inférieure à celle de l'azéotrope eau-benzène. Différentes méthodes (32) (33) permettent de séparer l'ester de l'alcool, la plus efficace consiste à éliminer l'alcool sous forme d'azéotrope avec le sulfure de carbone.

5°) Préparation du bis dimethylamino fluorobore

Les réactions de redistribution entre BF_3 et le tris diméthylamino bore conduisant au dérivé difluoré $F_2BN(CH_3)_2$ (74), pour obtenir le composé monofluoré, nous avons utilisé la méthode de DORNOW et GHERT (57) modifiée par M. PASDELOUP et J-P. LAURENT (75), mettant en jeu la réaction suivante :

$$(CH_3)_2O.BF_3 + 2(CH_3)_2NH + 2C_2H_5MgBr \rightarrow \left((CH_3)_2N\right)_2BF + 2MgBrF + 2C_2H_6 + (CH_3)_2O$$

B - PREPARATION DES COMPOSES CYCLIQUES

Nous avons préparé
- des cycles hexagonaux { borazines / boroxines
- un cycle octogonal le cyclo-octatétraborazine

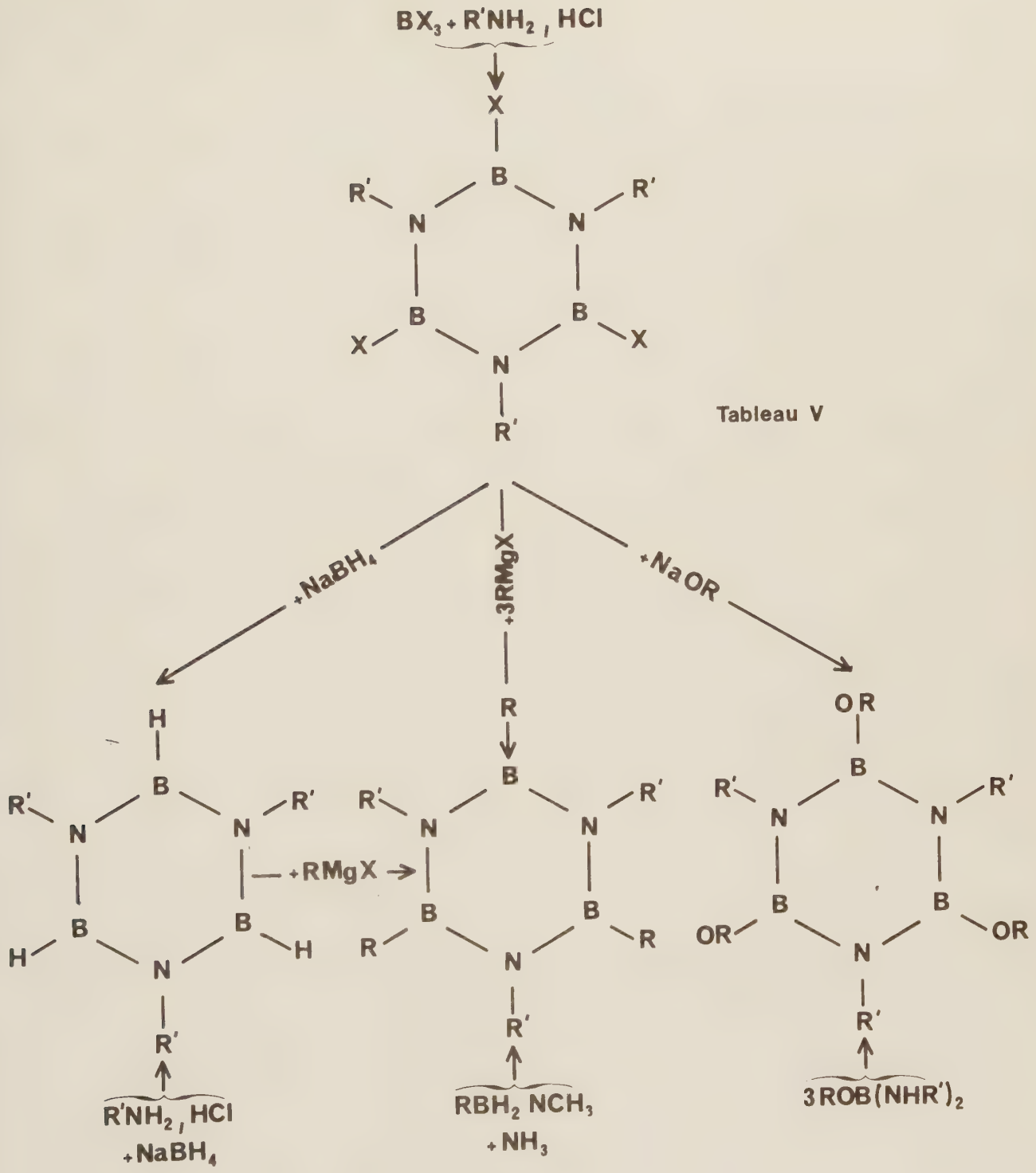


Tableau V

X = Cl ou Br

R' = radical alcoyl (R) ou H

1°) Les borazines

a) Processus généraux

L'examen du tableau V montre que comme pour les composés acycliques on peut à partir des trihalogénures BCl_3 et BBr_3 préparer tous les cycles boraziniques étudiés en procédant en deux étapes.

- d'abord préparation des halogéno-borazines bromés ou chlorés
- puis par des réactions mettant en jeu des substitutions ou des réductions, obtention des autres cycles envisagés.

Néanmmoins on peut constater (tableau V) qu'il existe des méthodes de préparation de ces cycles, plus directes, nous les avons utilisées préférentiellement aux précédentes pour plusieurs raisons notamment:

- les préparations des halogénoborazines chlorés et bromés sont de mise en oeuvre longue et délicate (il en va de même pour celles des dérivés fluorés qui seront examinées plus loin), elles demandent un chauffage prolongé (20 à 30 h.) d'un mélange de chlorhydrate ou de bromhydrate d'amine avec un excès de trihalogénure (30%) jusqu'à cessation du dégagement d'hydracide formé dans la réaction

$$3BX_3 + 3RNH_2,HX \xrightarrow[\text{ou } ClC_6H_5]{BrC_6H_5} X_3B_3N_3R_3 + 9HX$$

- les dérivés halogénés du borazine sont très réactifs et en particulier sensibles aux phénomènes d'oxydation et d'hydrolyse et de ce fait ils sont difficiles à manipuler.

b) Méthodes de préparation "directes"

- Borazine et N-trialcoylborazine $(HBNH)_3$ et $(HBNR)_3$, ils ont été obtenus par la méthode de HAWORTH et HOHNSTEDT (77)

$$3RNH_2, HCl + 3NaBH_4 \xrightarrow{30°C} 3RNH_2.BH_3 + 3NaCl + 3H_2$$

$$100°C \quad (RNHBH_2)_3 + 3H_2 \quad 200°C \quad R_3N_3B_3H_3 + 3H_2$$

les réactions se font dans des solvants du type $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$

- B - trialcoylborazines : $(RBNH)_3$ Nous avons utilisé le procédé préconisé par HAWTHORNE (80) qui consiste à faire barboter de l'ammoniac dans une solution du composé $RH_2B.N(CH_3)_3$ dans le solvant : $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$ (diglyme)

$$3RH_2B.N(CH_3)_3 + 3H_3N \xrightarrow{NH_4Cl} H_3N_3B_3R_3 + 3N(CH_3)_3 + 6H_2$$

- B - trialcoxyborazines N-trialcoylborazines : $(ROBNR')_3$ Si le composé $(CH_3OBNC_2H_5)_3$ a été obtenu à l'aide de la réaction de substitution mentionnée dans le tableau V le composé $(C_4H_9OBNC_2H_5)_3$ a été préparé par chauffage à reflux du composé $C_4H_9B(NHC_2H_5)_2$, la cyclisation provenant de la réaction de désamination

$$3\,ROB(NHR')_2 \rightarrow (ROBNR')_3 + 3R'NH_2$$

c) Processus particuliers

Synthèse des B-trifluoro N-trialcoylborazines $(FBNR)_3$ Alors que par action du trichlorure ou du tribromure de bore sur une amine primaire on peut obtenir successivement deux liaisons bore-azote covalentes, avec le trifluorure de bore une telle réaction n'est possible que dans la mesure où l'on complexe ce dernier par une amine renfermant un reste alcoylique ramifié, telle que la disopropyléthylamine, comme l'ont montré HARRIS et RUDNER (85). La réaction prévue par ces auteurs est la suivante :

$$3R'NH_2.BF_3 + 6R_3NBF_3 \xrightarrow{C_6H_6} (FBNR')_3 + 6R_3NH^+BF_4^-$$

2°) Les boroxines

a) Trialcoxyboroxines : $(ROBO)_3$

Le triéthoxyboroxine a été préparé suivant la méthode décrite par LAPPERT (89) en chauffant en ampoule scellée le diéthyl chloroboronate :

$$3\ (C_2H_5O)_2BCl \rightarrow (C_2H_5OBO)_3 + 3C_2H_5Cl$$

Le triméthoxyboroxine mesuré est un produit commercial
La distillation de ces produits présente certaines difficultés: on ne peut pas opérer sous pression réduite car ils se décomposent suivant le processus indiqué par LAPPERT.(89)

$$(ROBO)_3 \rightarrow B(OR)_3 + B_2O_3$$

b) trialcoylboroxines : $(RBO)_3$

Les trialcoylboroxines.à l'exception du terme en méthyl peuvent être obtenus avec de bons rendements en déshydratant les acides $RB(OH)_2$ correspondants par chauffage prolongé en présence de benzène dans l'appareil de DEAN et STARK.
L'eau formée dans la réaction :

$$3\ RB(OH)_2 \rightarrow (RBO)_3 + 3H_2O$$

est éliminée sous forme d'azéotrope avec le benzène.La température d'ébullition du terme $(CH_3BO)_3$ étant de 75° C environ, donc légèrement inférieure à celle de l'azéotrope eau-benzène, la déshydratation directe dans l'appareil de DEAN et STARK n'est pas possible.

Nous avons utilisé pour préparer ce composé la méthode complexe proposée par AUBREY, LAPPERT et PYSZORA (87).

Les différentes étapes de cette préparation sont les suivantes :

$$B_2O_3 + 6C_4H_9OH \rightarrow 2B(OC_4H_9)_3 + 3H_2O$$

$$B(OC_4H_9)_3 + CH_3MgI \rightarrow CH_3B(OC_4H_9)_2 + C_4H_9OMgI$$

$$2C_8H_{17}OH + CH_3B(OC_4H_9)_2 \rightarrow CH_3B(OC_8H_{17})_2 + 2C_4H_9OH$$

$$2CH_3B(OC_8H_{17})_2 + BCl_3 \rightarrow 2CH_3BClOC_8H_{17} + (C_8H_{17}O)_2BCl$$

$$CH_3BClOC_8H_{17} \xrightarrow{FeCl_3} \frac{1}{3}(CH_3BO)_3 + C_8H_{17}Cl$$

$$(C_8H_{17}O)_2BCl \xrightarrow{FeCl_3} C_8H_{17}Cl + \frac{1}{3}(C_8H_{17}OBO)_3$$

L'action catalytique de $FeCl_3$ s'effectuerait ainsi

$$\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!BOC_8H_{17} + FeCl_3 \rightarrow (FeCl_4)^- + (CH_3BOC_8H_{17}\ldots)^+$$

$$FeCl_3 + (Cl^-\ldots C_8H_{17}\ldots O\text{-}B\text{-}CH_3) \rightarrow FeCl_3 + C_8H_{17}Cl + \frac{1}{3}(CH_3BO)_3$$

3°) Le B-tétrachloro, N-tétratertiobutyl cyclooctotétrabora zine : $(ClBN_tC_4H_9)_4$

L'action des amines ramifiées (avec des groupements butyliques tertiaires par exemple) sur BCl_3 ne conduit pas en raison des empêchements stériques à la formation des cycles hexagonaux du type borazine mais dans certaines conditions à des cycles octaédriques du type $(XBNR)_4$

En nous referant aux travaux de TURNER et WARNE (91) nous avons obtenu le composé $(ClBN_tC_4H_9)_4$ en faisant réagir, mole à mole le tertiobutylamine et BCl_3 en présence de 2 moles de triethylamine qui précipite l'acide chlorydrique formé à l'état de chlorydrate. Le processus réactionnel peut être schématisé ainsi

$$tC_4H_9NH_2 + BCl_3 \xrightarrow{2(C_2H_5)_3N} \frac{1}{4}(ClBN_tC_4H_9)_4 + 2HCl,\ (C_2H_5)_3N$$

2ème PARTIE

PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES ACYCLIQUES

Comme nous l'avons déjà indiqué, la première partie de notre travail réside dans une étude systématique des propriétés magnétiques des composés covalents et acycliques du bore avec l'idée sous-jacente de rechercher les possibilités d'établissement d'une systématique d'incréments diamagnétiques de liaisons. Ce but nous imposait un plan d'étude très précis. Nous devions dans un premier temps dégager un jeu de modules en envisageant les composés "symétriques" dans lesquels les trois coordinats fixés au bore sont identiques, puis dans un deuxième temps, préciser le domaine d'application de ces modules en examinant des composés "non symétriques" où le bore se trouve entouré de coordinats différents.

Pour des raisons de commodité dans la présentation et la discussion des résultats nous envisagerons séparément les composés dans lesquels interviennent un ou plusieurs restes aminés.

L'analyse des résultats devant essentiellement se faire dans l'optique des systématiques additives de type classique où la susceptibilité diamagnétique est envisagée globalement et non scindée en deux termes (terme de LANGEVIN et terme correctif de VAN VLECK) nous rappellerons ici la signification qu'il convient de donner au module de liaison. Il s'agit de la contribution fournie à la susceptibilité moléculaire par :

- le doublet électronique de liaison
- une fraction convenable de la masse des atomes impliqués

c'est-à-dire une fraction convenable des électrons internes et des électrons superficiels non engagés dans une liaison.

Le symbole $\chi(\frac{B-O}{3\ 2})$, que nous utiliserons d'ailleurs sous la forme abrégée $\chi(B-O)$, représente ainsi non seulement la susceptibilité imputable au doublet de liaison mais aussi le tiers de la contribution des électrons K du bore et la moitié de l'effet dû aux électrons K de l'oxygène et aux doublets L restés libres sur cet atome. Dans ces conditions la susceptibilité moléculaire d'un orthoborate d'alcoyle, $B(OR)_3$, pourra être représentée par l'expression

$$\chi_M = 3\chi(B-O) + 3\chi(C-O) + \Sigma\chi(C-C) + \Sigma\chi(C-H)$$

Connaisant $\chi(C-O)$, $\chi(C-C)$, $\chi(C-H)$ il sera possible de déduire par différence à partir des valeurs expérimentales de χ_M la valeur de χ (B-O)

Précisons enfin le formalisme que nous utiliserons pour présenter ces divers résultats. Soit une molécule de formule générale

$$(R-)_n X-B<^{Y(-R')_m}_{Z(-R'')_p}$$

dans laquelle X, Y et Z sont les atomes directement liés au bore et R, R', R'' les restes alcoyliques liés aux atomes précédents, nous désignerons par Σ la contribution des seuls restes alcoyliques

$$\Sigma = n\chi(R) + m\chi(R') + p\chi(R'')$$

et par Σ' la contribution de l'ensemble des ligands c'est-à-dire la contribution des groupements alcoyliques augmentée de celle des liaisons unissant ces groupements aux atomes X, Y et Z

$$\Sigma' = \Sigma + n\chi(X-C) + m\chi(Y-C) + p\chi(Z-C)$$

On voit immédiatement que ces quantités permettent d'atteindre les modules des groupements

$$(C-)_n X-B\begin{matrix}Y(-C)_m \\ Z(-C)_p\end{matrix} \qquad\qquad X-B\begin{matrix}Y \\ Z\end{matrix}$$

que nous désignerons respectivement par G et G' -

On a : $\chi_{(G)} = \chi_M - \Sigma$ et $\chi_{(G')} = \chi_{(G)} - \left(n\chi(C-X) + m\chi(C-Y) + p\chi(C-Z)\right)$

Dans les composés symétriques où X = Y = Z et n = m = p = 1

$$\chi_{(G')} = \chi_{(G)} - 3\chi(C-X) \text{ et } \chi(B-X) = \frac{\chi}{3}(G) - \chi(C-X)$$

et pour les trialcoylbore (BR_3)

$$\chi_{(G)} = \chi_{(G')} \qquad \chi(B-X) = \frac{\chi}{3}(G) = \chi(B-C)$$

CHAPITRE I

LES COMPOSES NON AMINES

A- LES COMPOSES SYMETRIQUES *

L'ensemble des résultats obtenus à propos de ces composés est consigné dans le tableau VI. A côté de la grandeur moléculaire expérimentale, figurent les quantités précédemment définies Σ, $\chi_{(G)}$ et $\frac{\chi}{3}$ (G).

. Les quantités Σ et (C-X) ont été obtenues à partir des modules de liaisons ** proposés par PASCAL, GALLAIS et LABARRE (92), soit :

$$\chi(C-C) = -2,9, \chi(C-H) = -4,2 \quad \chi(C-O) = -4,1 \text{ et } \chi(C-S) = -10,2$$

Les mesures ont été effectuées dans les conditions habituelles, déjà décrites, sauf pour BCl_3 qui a été examiné à 5 °C et pour BI_3 qui a été étudié en surfusion à 40 °C.

La littérature ne renferme que peu de déterminations auxquelles nous puissions comparer nos propres valeurs expérimentales.

---

* Par ce terme de "symétrique" nous désignons les composés du type BX_3 dans lesquels les trois ligands fixés sur le bore sont identiques.

** Suivant l'usage et comme nous l'avons déjà indiqué les valeurs de susceptibilités sont données en u.e.m. C.G.S. au facteur 10^6 près.

TABLEAU VI

COMPOSES BR_3			GROUPEMENT(G) : $C-B<^{C}_{C}$		LIAISON B-C
N°	R	χ_M	Σ	$\chi(G)$	B-X = $\frac{1}{3}\chi(G)$
1	C_2H_5	-79,0	-72,4	-6,6	-2,2
2	C_3H_7	-113,2	-106,6	-6,6	-2,2
3	C_4H_9	-147,6	-140,8	-6,8	-2,3
4	C_5H_{11}	-182,8	-175,0	-7,8	-2,6
5	C_6H_{13}	-216,4	-209,2	-7,2	-2,4
			Moyenne...	-7,0±0,8	-2,4±0,2
COMPOSES $B(OR)_3$			GROUPEMENT(G) : $C-O-B<^{O-C}_{O-C}$		LIAISON B-O-C
6	CH_3	-63,8	-38,2	-26,6	-8,9
7	C_2H_5	-99,5	-72,4	-27,1	-9,0
8	C_3H_7	-133,0	-106,6	-26,4	-8,8
9	C_4H_9	-167,7	-140,8	-26,9	-9,0
10	C_5H_{11}	-202,5	-175,0	-27,5	-9,2
			Moyenne	-26,8±0,7	9,0±0,2
COMPOSES $B(SR)_3$			GROUPEMENT(G) : $C-S-B<^{S-C}_{S-C}$		LIAISON B-S-C
11	C_2H_5	-135,1	-72,4	-62,7	-20,9
12	C_3H_7	-165,3	-106,6	-62,7	-20,9
13	C_4H_9	-205,1	-140,8	-64,3	-21,4
14	C_5H_{11}	-238,3	-175,0	-63,3	-21,1
15	C_6H_{13}	-273,0	-209,2	-63,8	-21,3
			Moyenne	-63,4±0,7	-21,1±0,3
COMPOSES $B(Hal)_3$			GROUPEMENT(G) : $Hal-B<^{Hal}_{Hal}$		LIAISON B-Hal
16	BCl_3	-60,0±0,6			-20,0±0,2
17	BBr_3	-85,5±0,9			-28,5±0,3
18	BI_3	-123,0±1,2			-41,0±0,4

TABLEAU VII

COMPOSES	χ (G)	χ (G')	LIAISON B-X = $\frac{\chi_{(Gn)}}{3}$
BR_3	-7,0±0,8	-7,0±0,8	LIAISON B-C -2,4±0,2
$B(OR)_3$	-26,8±0,7	-14,5±0,7	LIAISON B-O -4,8±0,2
$B(SR)_3$	-63,4±0,7	-32,8±0,7	LIAISON B-S -10,9±0,2
BCl_3	-60,0±0,6	-60,0±0,6	LIAISON B-Cl -20,0±0,2
BBr_3	-85,5±0,9	-85,5±0,9	LIAISON B-Br -28,5±0,3
BI_3	-123,0±1,2	-123,0±1,2	LIAISON B-I -41,0±0,4

Nous noterons cependant le bon accord observé dans la série des orthoborates d'alcoyle pour lesquels GRAU et LUMBROSO (93) ont donné .

χ_M = -64,0 (n° 6); -99,2 (n° 7); -133,3 (n° 8) et -167; (n° 9).

Il en est de même pour le trichlorure de bore (n° 16) dont l'aimentation molécule avait été trouvée égale à -59,9 (94).

Les résultats rassemblés dans le tableau VI nous permettent de faire une deuxième remarque à propos de la bonne cohérence des valeurs expérimentales. Dans chacune des quatre familles envisagée la contribution des chaînons $-CH_2-$, obtenue par différence à partir de deux termes successifs, apparaît sensiblement constante et voisine de la valeur admise soit -11,4(95), (92).
Ce comportement laisse penser que l'évolution de χ_M est due, dans chaque série, à la modification (accroissement ou diminution) des radicaux alcoyles et qu'il est bien légitime de supposer que les modules des groupements G et G' et des liaisons B-X conservent des valeurs constantes. Pour les susceptibilités de liaisons, nous devrions pouvoir retenir les valeurs moyennes indiquées dans le tableau VII.

B - LES COMPOSES NON SYMETRIQUES

Dans cette deuxième phase nous nous intéressons aux composés dans lesquels les coordinats fixés au bore ne sont pas tous identiques. Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux VIII-a,-b,-c. Dans la partie gauche de ces tableaux nous avons

indiqué la valeur expérimentale (a) de la susceptibilité moléculaire, la valeur calculée (b) de cette grandeur et les quantités $\Delta\chi_M$ = (a) - (b) et $\Delta\chi_M$ %. Dans la partie droite nous avons réuni les éléments permettant comme dans le tableau VI d'évaluer les modules de groupe $\chi_{(G)}$.

Nous ne nous attarderons pas sur la cohérence des résultats à l'intérieur de chaque famille de composés : elle est pratiquement aussi bonne ici que dans les composés symétriques. Le résultat essentiel est que, d'une façon générale, l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales de l'aimantation moléculaire est faible. Dans ces conditions les modules réunis dans le tableau VII utilisés conjointement avec ceux caractérisant les liaisons carbonées permettent de prévoir les valeurs expérimentales avec une approximation suffisante pour qu'on puisse parler de systématique diamagnétique de liaisons des composés du bore.

Il apparaît cependant que les écarts $\Delta\chi_M$ ou $\Delta\chi_M$ % ne présentent pas toujours des ordres de grandeur absolument comparables. Ils semblent être un peu plus accentués dans les dérivés soufrés et iodés et aussi dans les anhydrides dialcoylboriques.

En ce qui concerne les composés soufrés une certaine évolution du module χ(C-S) n'est pas tout à fait inattendue, elle ne ferait que confirmer l'observation déjà faite en effet Faraday (36) où la liaison B-S doit être créditée d'une rotation égale à 140 µr dans les composés $B(SR)_3$, à 179 µr dans les composés $RB(SR')_2$ et à 197 µr dans les composés R_2BSR'.

Les écarts observés pour les composés iodés doivent être imputés non à un comportement systématique analogue à celui qui paraît devoir être accordé aux composés soufrés mais plutôt à des causes extérieures liées à la très grande sensibilité manifestée par ces produits à l'égard des phénomènes chimiques (oxydation, hydrolyse, ...).

Le cas des anhydrides dialcoylboriques semble être différent. L'écart observé ici entre les valeurs expérimentales et

TABLEAU VIII-a

N°	R	R'	χ_M expérimental (a)	χ_M calculé (b)	$\Delta\chi_M$ (a)-(b)	$\Delta\chi_M$%	Σ	χ(G)
	COMPOSES $RB(OR')_2$			GROUPEMENT(G) : $C-B<^{(O-C)}_{(O-C)}$				
19	C_2H_5	C_4H_9	-138,3	-138,3	0,0	0	-117,0	-21,3
20	C_2H_5	C_7H_{15}	-206,1	-206,6	+0,5	+0,2	-186,4	-20,7
21	C_4H_9	C_4H_9	-162,0	-161,0	-1,0	-0,6	-140,8	-21,2
22	C_5H_{11}	C_4H_9	-173,4	-172,4	-1,0	-0,6	-152,2	-21,2
23	C_6H_{13}	C_4H_9	-182,7	-183,8	+1,1	+0,7	-163,6	-19,1
						Moyenne....		-20,7±1,6
	COMPOSES $R_2B(OR')$			GROUPEMENT(G)		$C_C>B-(O-C)$		
24	C_4H_9	C_4H_9	-155,4	-154,5	-0,9	-0,6	-140,8	-14,6
25	C_5H_{11}	C_4H_9	-178,4	-177,3	-1,1	-0,6	-163,6	-14,8
26	C_6H_{13}	C_4H_9	-198,7	-200,1	+1,4	+0,7	-186,4	-12,3
						Moyenne....		-13,9±1,6
	COMPOSES $(R_2B)_2O$			GROUPEMENT(G)		$C_C>B-O-B<^C_C$		
27	C_4H_9		-209,1	-207,0	-2,1	-1,0	-187,8	-21,3
28	C_6H_{13}		-301,5	-298,2	-3,3	-1,1	-279,0	-22,5
						Moyenne....		-21,9±0,6
	COMPOSES $RB(SR')_2$			GROUPEMENT(G)		$C-B<^{S-C}_{S-C}$		
29	C_4H_9	C_3H_7	-163,9	-162,6	-1,3	-0,8	-118,0	-45,9
30	C_4H_9	C_4H_9	-186,7	-185,4	-1,3	-0,7	-140,8	-45,9
31	C_5H_{11}	C_4H_9	-198,4	-196,8	-1,6	-0,8	-152,2	-46,2
						Moyenne....		-46,0±1,1
	COMPOSES $R_2B(SR')$			GROUPEMENT(G)		$C_C>B-(S-C)$		
32	C_4H_9	C_4H_9	-168,7	-166,7	-2,0	-0,9	-140,8	-27,9
33	C_6H_{13}	C_4H_9	-214,2	-212,3	-1,9	-0,9	-186,4	-27,8
						Moyenne....		-27,85±0,05

TABLEAU VIII-b

N°	R	R'	χ_M expérimental (b)	χ_M calculé (b)	$\Delta\chi_M$ (a)-(b)	$\Delta\chi_M$%	Σ	χ(G)
	COMPOSES $RBCl_2$				GROUPEMENT(G) C-B$\langle^{Cl}_{Cl}$			
34	C_5H_{11}		-99,0	-100,7	+1,7	+1,7	-58,3	-40,7
35	C_6H_{13}		-112,1	-112,1	0	0	-69,7	-42,3
						Moyenne....		-41,5±0
	COMPOSES R_2BCl				GROUPEMENT(G) $^{C}_{C}$>B-Cl			
36	C_5H_{11}		-142,8	-141,5	-1,3	+0,9	-116,7	-26,3
37	C_6H_{13}		-162,3	-164,3	+2,0	-1,3	-139,5	-22,8
						Moyenne....		-24,5±1
	COMPOSES (RO)BCl_2				GROUPEMENT(G) C-O-B$\langle^{Cl}_{Cl}$			
38	CH_3		-60,5	-61,7	+1,2	+1,9	-12,7	-47,8
39	C_2H_5		-72,7	-73,0	+0,3	+0,4	-24,1	-48,6
40	C_4H_9		-96,9	-95,9	-1,0	-1,0	-46,9	-50,0
						Moyenne....		-48,7±1
	COMPOSES $(RO)_2BCl$				GROUPEMENT(G) $^{C-O}_{C-O}$>B-Cl			
41	CH_3		-63,3	-63,4	+0,1	+0,2	-25,5	-37,8
42	C_2H_5		-86,0	-86,1	+0,1	+0,2	-48,3	-37,6
43	C_4H_9		-132,0	-131,8	-0,2	-0,1	-93,9	-38,1
44	C_6H_{13}		-178,0	-177,4	-0,6	-0,3	-130,5	-38,5
						Moyenne....		-38,0±0
	COMPOSES RB(OR') Cl				GROUPEMENT(G) C-B$\langle^{Cl}_{O-C}$			
45	C_6H_{13}	C_4H_9	-146,4	-148	+1,6	+1,1	-116,7	-29,7±1

TABLEAU VIII-c

N°	R	R'	χ_M expérimental (b)	χ_M calculé (b)	$\Delta\chi_M$	$\Delta\chi_M$%	Σ	χ(G)
	COMPOSES RB Br_2				GROUPEMENT(G)	C-B$<^{Br}_{Br}$		
46	C_2H_5		-81,5	-83,5	+2,0	+2,4	-24,1	-57,5
47	C_3H_7		-95,5	-95,0	-0,5	-0,2	-35,5	-59,9
						Moyenne....		-58,7±1,2
	COMPOSES R_2BBr				GROUPEMENT(G)	$^{C}_{C}>$B-Br		
48	C_3H_7		-104,6	-105,4	+0,8	+0,8	-71,1	-33,5
49	C_4H_9		-127,3	-127,2	-0,1	-0,1	-93,9	-33,4
						Moyenne....		-33,45±0,05
	COMPOSES R_2BI				GROUPEMENT(G)	$^{C}_{C}>$B-I		
50	C_3H_7		-113,0	-117,0	+4	+3,3	-71,1	-41,9±1,1

théoriques de χ_M pourrait-être dû au choix du module de la liaison C-O. Pour déterminer le module de la liaison B-O, dans les esters orthoboriques, nous avons en effet utilisé pour χ(C-O) la valeur : -4,1, déduite par PASCAL, GALLAIS et LABARRE (92) de l'étude des éthers et des esters organiques, ce qui conduit à χ(B-O) = -4,8. C'est cette valeur que nous avons employée pour évaluer la susceptibilité moléculaire des composés $R_2B\text{-}O\text{-}BR_2$ qui figure dans le tableau VIII et qui s'écarte systématiquement de 1% de la valeur expérimentale.

Il aurait été possible d'obtenir directement le module χ(B-O) à partir de ces anhydrides dialcoylboriques. Leur aimantation moléculaire peut en effet s'écrire d'après nos conventions :

$$\chi_M = 2\chi(B\text{-}O) + 4\chi(B\text{-}C) + \Sigma\chi(C\text{-}C) + \Sigma\chi(C\text{-}H)$$

On en déduit, en prenant pour χ(B-C) la valeur -2,4 obtenue dans les trialcoylbore,

$$\chi(B\text{-}O) = -6,0$$

Cette valeur, assez différente de la précédente soit -4,8, peut être utilisée à son tour pour évaluer le module de la liaison C-O dans les orthoborates :

$$\chi(C\text{-}O) = -2,7$$

Remarquons immédiatement que, s'il y a une évolution des modules, il n'est pas légitime de la faire porter sur un seul type de liaison, C-O par exemple. On devrait plutôt admettre que c'est le groupe entier B-OC- qui évolue. Cependant dans l'optique d'une systématique de liaisons nous assignerons aux liaisons B-O et C-O des modules égaux respectivement à -6,0 et à -2,7 sans perdre de vue le caractère arbitraire d'une telle attribution. Cette

difficulté ne se présente pas si on envisage les modules des groupements caractéristiques (G) qui figurent dans la partie droite des tableaux VIII-a, VIII-b, VIII-c.

Il est enfin possible de comparer nos résultats à ceux qui ont été obtenus par BAUDET et LEGUESDRON (96) par utilisation de la méthode théorique de GUY et TILLIEU (tableau IX). L'accord peut être qualifié de bon.

TABLEAU IX

(D'après Baudet et Leguesdron (96)

COMPOSE	$\chi_{exp.}$	$\chi_{th.}$	$\Delta\chi$	$\Delta\chi\%$
$B(C_3H_7)_3$	-113,2	-117,48	+4,48	+3,64
$B(C_4H_9)_3$	-147,6	-151,43	+3,93	+2,59
$B(C_5H_{11})_3$	-182,8	-185,58	+2,78	+1,50
$B(C_6H_{13})_3$	-21,64	-219,63	+3,25	+1,47
$B(OCH_3)_3$	-63,8	-65,79	+1,99	+3,02
$B(OC_2H_5)_3$	-99,5	-99,84	+o,34	+0,34
$B(OC_3H_7)_3$	-133,0	-133,89	+0,89	+0,66
$B(OC_4H_9)_3$	-167,7	-167,94	+0,24	+0,14
$B(OC_5H_{11})_3$	-202,5	-201,99	-0,51	-0,25
$B(SC_3H_7)_3$	-169,3	-169,17	-0,13	-0,08
$B(SC_4H_9)_3$	=205,1	-203,22	-1,88	-0,92
$B(SC_5H_{11})_3$	-238,3	-237,27	-1,03	-0,43
$B(SC_6H_{13})_3$	-273,0	-271,32	-1,68	-0,62
$C_2H_5B(OC_4H_9)_2$	-138,3	-139,77	+1,47	+1,05
$C_2H_5B(OC_7H_{15})_2$	-206,1	-207,87	+1,77	+0,85
$C_4H_9B(OC_4H_9)_2$	-162,4	-162,47	+0,07	+0,04
$C_5H_{11}B(OC_4H_9)_2$	-173,4	-173,82	+0,42	+0,24
$C_6H_{13}H(OC_4H_9)_2$	-182,7	-185,17	+2,47	+1,33
$(C_4H_9)_2BOC_4H_9$	-155,4	-157,00	+1,60	+1,02
$(C_5H_{11})_2BOC_4H_9$	-178,4	-179,70	+1,30	+0,72
$(C_6H_{13})_2BOC_4H_9$	-198,4	-202,40	+4,00	+1,98
$(C_4H_9)_4B_2O$	-209,1	-212,20	+3,10	+1,46
$(C_6H_{13})_4B_2O$	-301,5	-303,00	+1,50	+0,50
$C_4H_9B(SC_3H_7)_2$	-163,9	-163,29	-0,61	-0,37
$C_4H_9B(SC_4H_9)_2$	-186,7	-185,99	-0,71	-0,38
$C_5H_{11}B(SC_4H_9)_2$	-198,4	-197,34	-1,06	-0,54
$(C_4H_9)_2BSC_4H_9$	-168,7	-168,31	-0,39	-0,23
$(C_6H_{13})_2BSC_4H_9$	-214,2	-213,71	-0,49	-0,23

TABLEAU X

COMPOSES $B(NR_2)_3$			GROUPEMENT (G) $C_2NB<^{NC_2}_{NC_2}$		LIAISON B-NC_2
N°	R	χ_M	Σ	$\chi_{(G)}$	$\chi_{B-X} = \frac{1}{3}$ (G)
51	CH_3	-105,9	-76,5	(-29,4)	(-9,8)
52	C_2H_5	-177,1	-144,9	-31,1	-10,7
53	C_4H_9	-313,6	-281,7	-31,8	-10,6
54	C_5H_{11}	-382,5	-350,1	-32,4	-10,8
55	C_6H_{13}	-449,8	-418,5	-31,2	-10,4
			Moyenne...	-31,8±0,7	-10,6±0,2
	COMPOSES $B(NHR)_3$		GROUPEMENT (G)	$C(H)N-B<^{N(H)C}_{N(H)C}$	LIAISON B-N(H)C
56	CH_3	-73,5	-38,2	-35,3	-11,7
57	C_2H_5	-110,8	-72,5	-38,3	-12,7
58	C_4H_9	-175,2	-140,8	-34,3	-11,4
			Moyenne...	-36,0±1,7	-12,0±0,7

TABLEAU XI

COMPOSES R_2BNH_2			GROUPEMENT (G)	$^{C}_{C}>B-NH_2$	LIAISON B-NH_2
59	C_4H_9	-110,7	- 93,9	-16,8	-12,1
60	C_5H_{11}	-132,9	-116,7	-16,2	-11,5
61	C_6H_{13}	-155,6	-139,7	-15,5	-11,4
			Moyenne	-16,2 ± 0,6	-11,7 ± 0,4

CHAPITRE 2

LES COMPOSES AMINES

C'est pour plusieurs raisons que nous avons accordé une place particulière aux composés aminés du bore. La première réside dans la difficulté où nous nous trouvons d'assigner une valeur convenable aux modules des liaisons N-C et N-H. On sait en effet que, dans les amines, ces modules évoluent de façon non négligeable suivant le caractère primaire, secondaire ou tertiaire de l'amine envisagée*. Pour pallier cette difficulté nous envisagerons non la liaison B-N isolée mais les groupements B- $N\lesssim^{C}_{C}$, B- $N\lesssim^{C}_{H}$, ... pris dans leur ensemble. Ces composés aminés présentent également d'autres particularités. C'est ainsi par exemple que le composé symétrique $B(NH_2)_3$ à partir duquel nous devrions normalement évaluer la susceptibilité du groupement B- $N\lesssim^{H}_{H}$ n'existe pas sous forme monomère. Dans un ordre d'idée voisin, les seuls composés chlorés $ClB(NHR)_2$ et Cl_2BNHR que nous soyons en mesure d'atteindre, renferment un reste R ramifié ($R = {}_tC_4H_9$).

A - LES COMPOSES SYMETRIQUES $B(NR_2)_3$ et $B(NHR)_3$

Les résultats relatifs à ces séries sont indiqués dans le tableau X. La première série ne demande aucun commentaire particulier. Son étude permet d'attribuer au module du groupement B-$N\lesssim^{C}_{C}$

*Un comportement analogue se retrouve d'ailleurs dans le domaine des rotations magnétiques (97).

la valeur -10,6 ± 0,2, le groupement méthylique mis à part.

Dans la série $B(NHR)_3$, il semble que les modules (moléculaires ou de groupe) présentent une certaine oscillation de part et d'autre de la valeur moyenne. Une observation semblable a pu être faite à propos des propriétés magnétooptiques de ces combinaisons (98) et également à propos de leurs propriétés optiques. Ce dernier point apparaît très nettement si on considère les valeurs des réfractions moléculaires rapportées ci-dessous

Composé :	$B(NHCH_3)_3$	$B(NHC_2H_5)_3$	$B(NHC_4H_9)_3$
R_M* (composé)	30,4	45,0	72,4
R_M $(B\text{-}N\lessdot^{H}_{C})_3$	15,4	17,1	15,8

quelles que soient les raisons de ce comportement, nous devons remarquer que les écarts restent assez faibles pour qu'il soit légitimement possible de retenir une valeur moyenne du module

$$\chi(B\text{—}N\lessdot^{C}_{H}) = -12,0 \pm 0,7$$

B- LES COMPOSES NON SYMETRIQUES

Le premier type de composés non symétriques que nous envisageons, R_2BNH_2, présente la particularité déjà signalée de ne pas avoir d'homologue symétrique. A partir des résultats expérimentaux figurant dans le tableau XI et en attribuant aux liaisons B-C le

---

* Ces valeurs résultent de nos propres déterminations. Elles sont en parfait accord avec celles qui figurent dans la référence (61)

TABLEAU XII-a

	COMPOSES $RB(NR'_2)_2$			GROUPEMENT (G) $C-B<^{NC_2}_{NC_2}$				
°	R	R'	χ_M expérimental (b)	χ_M calculé (b)	$\Delta\chi_M$ (a)-(b)	$\Delta\chi_M$ %	Σ	χ(G)
2	C_4H_9	C_4H_9	-256,5	-258,3	+1,8	+0,7	-234,8	-21,7
3	C_5H_{11}	C_4H_9	-268,5	-269,7	+1,2	+0,6	-246,0	-22,5
						Moyenne...		-22,1±0,4
	COMPOSES $R_2BNR'_2$			GROUPEMENT (G) $C_C>B-NC_2$				
4	C_4H_9	C_2H_5	-155,0	-157,5	+2,2	+1,3	-142,2	-13,8
5	C_4H_9	C_4H_9	-201,7	-203,1	+1,4	+0,7	-187,8	-13,9
6	C_5H_{11}	C_2H_5	-178,5	-180,3	+1,8	+1,0	-165,0	-13,5
7	C_5H_{11}	C_4H_9	-224,5	-225,9	+1,4	+0,6	-210,6	-13,9
8	C_6H_{13}	C_4H_9	-246,7	-249,3	+2,6	+1,0	-233,4	-13,3
						Moyenne...		-13,7±0,4
	COMPOSES $ClB(NR'_2)_2$			GROUPEMENT (G) $ClB<^{NC_2}_{NC_2}$				
9		CH_3	-86,7	-90,6	+3,9	+5,3	-51,0	(-35,7)
0		C_2H_5	-136,0	-137,8	+1,3	+1,3	-96,6	-39,4
1		C_4H_9	-224,0	-229,0	+5,0	+2,2	-187,8	-36,2
						Moyenne...		-37,8±1,6
	COMPOSES $Cl_2BNR'_2$			GROUPEMENT (G) $Cl_{Cl}>B-NC_2$				
2		C_2H_5	-100,0	-98,9	-1,1	-1,1	-48,3	-51,7
3		C_4H_9	-145,0	-144,5	-0,5	-0,3	-93,9	-51,1
						Moyenne...		-51,4±0,3

TABLEAU XII-b

N°	R	R'	χ_M expérimental (a)	χ_M calculé (b)	$\Delta\chi_M$ (a)-(b)	$\Delta\chi_M$%	Σ	χ(G)
		COMPOSES $BrB(NR'_2)_2$			GROUPEMENT(G)	$BrB<^{NC_2}_{NC_2}$		
74		CH_3	-98,9	-100,7	+1,8	+1,8	-51,0	-47,9
75		C_2H_5	-147,7	-146,3	-1,4	-0,9	-96,6	-51,5
						Moyenne...		-49,5±1
		COMPOSES $Br_2BNR'_2$			GROUPEMENT(G)	$Br_{Br}>B-NC_2$		
76		CH_3	-95,1	-93,1	-2,0	-2,1	-24,1	-71,0
77		C_2H_5	-114,0	-115,9	+1,9	+1,7	-48,5	-65,5
						Moyenne...		-68,3±0
		COMPOSES $(RO)B(NR'_2)_2$			GROUPEMENT(G)	$C-O-B<^{NC_2}_{NC_2}$		
78	C_4H_9	C_2H_5	-176,7	-173,7	-2,0	-1,1	-143,6	-33,1
79	C_4H_9	C_4H_9	-266,7	-264,9	-1,8	-0,7	-234,8	-31,9
						Moyenne...		-32,5±0,
		COMPOSES $(RO)_2BNR'_2$			GROUPEMENT(G)	$C-O_{C-O}>B-NC_2$		
80	C_4H_9	C_2H_5	-168,1	-170,6	+2,5	+1,5	-142,2	-25,9
81	C_4H_9	C_4H_9	-213,0	-216,2	+3,2	+1,4	-287,8	-25,2
						Moyenne...		-25,5±0,

TABLEAU XII-c

	COMPOSES R B(N(H)R')$_2$				GROUPEMENT(G) C-B$\langle^{N(H)C}_{N(H)C}$			
°	R	R'	χ_M expérimental (a)	calculé (b)	$\Delta\chi_M$ (a)-(b)	$\Delta\chi_M$%	Σ	χ(G)
2	C_4H_9	C_2H_5	-123,6	-123,2	-0,4	-0,3	-95,2	-28,4
3	C_6H_{13}	C_2H_5	-144,2	-146,0	+1,8	+1,2	-118,1	-26,1
						Moyenne...		-27,2±1,2
	COMPOSES $R_2BN(H)R'$				GROUPEMENT(G) $^{C}_{C}\rangle$B-N(H)C			
4	C_4H_9	C_4H_9	-161,0	-157,7	-3,3	-2,1	-140,8	-20,2
5	C_5H_{11}	C_3H_7	-172,0	-169,1	-2,9	-1,7	-152,0	-20,0
6	C_5H_{11}	C_4H_9	-183,7	-180,5	-3,2	-1,8	-163,7	-20,0
7	C_6H_{13}	C_4H_9	-206,1	-203,3	-2,8	-1,4	-186,4	-19,7
						Moyenne...		-20,0±0,3
	COMPOSES ROB(N(H)R)$_2$				GROUPEMENT(G) (C-O)B$\langle^{N(H)C}_{N(H)C}$			
8	C_4H_9	C_2H_5	-127,3	-128,2	+0,9	+0,6	-95,2	-32,1±1,3
	COMPOSES $(RO)_2BN(H)R$				GROUPEMENT(G) $^{C-O}_{C-O}\rangle$B-N(H)C			
8	C_4H_9	C_2H_5	-148,6	-147,8	-0,8	-0,5	-118,1	-30,5±1,5

module $\chi(B\text{-}C) = -2,4$ précédemment obtenu on est amené à :

$$\chi(B\text{-}N<^{H}_{H}) = -11,7 \pm 0,4$$

Pour les divers autres types de composés aminés non symétriques nous pouvons reprendre notre mode d'analyse habituel : comparaison entre valeurs expérimentales et calculées et évaluation des modules de groupements caractéristiques. Ces différentes données sont rapportées dans les tableaux XII-a, XII-b, XII-c,

Il apparaît que, dans la plupart des séries, l'accord entre valeurs expérimentales et calculées peut être considéré comme satisfaisant, les écarts étant inférieurs à 1 %. Il n'en est pas ainsi cependant pour les séries $R_2B(NHR)$, $ClB\ (NR_2)_2$, Br_2BNR_2 et $(RO)_2BNR_2$ où les écarts atteignent 1,5 et même 1,7 %. Pour ce qui est des composés halogénés, chlorés et bromés, une explication à cet état de chose, pourrait être trouvée dans les difficultés de manipulation résultant de la très grande réactivité de ces produits. Cette explication n'est pas suffisante car elle devrait s'appliquer à tous les composés halogénés qui devraient, statistiquement, présenter des écarts voisins de 1,5 %. Il est plus probable que nous soyons ici en présence d'un comportement systématique, les modules impliqués dans ces groupements présentant un certain caractère évolutif.

C - LES COMPOSES AMINES COMPORTANT UN RESTE ALCOYLIQUE RAMIFIE

Cette étude se limite au cas des composés aminés dont la structure renferme un ou plusieurs radicaux tertio-butyle. Elle a été rendu nécessaire par le fait que, au cours de l'étude des borazines nous devions avoir recours à un terme de référence, $(ClB\text{-}N_tC_4H_9)_4$, qui comporte précisément des groupements de ce

type. Il était donc nécessaire de préciser, au préalable, la nature et l'importance des perturbations éventuellement liées à l'introduction de ces groupements dans un édifice moléculaire. Nous avons constaté, en premier lieu, que la tertiobutylamine et le tri tertiobutylamino bore présentent les mêmes susceptibilités moléculaires que leurs homologues renfermant des restes butyles normaux, soit :

$$\chi_M\ ({}_tC_4H_9NH_2) = -59,0$$
$$\chi_M\ ({}_nC_4H_9NH_2) = -58,9$$
et
$$\chi_M\ B(NH_tC_4H_9)_3 = -174,9$$
$$\chi_M\ B(NH_nC_4H_9)_3 = -175,2$$

Dans ces conditions il nous a paru légitime d'admettre qu'il n'y avait aucun effet décelable lié à l'introduction d'une ramification dans la chaîne carbonée et qu'en tout état de cause la susceptibilité du groupe ${}_tC_4H_9$ pouvait être prise égale à celle du radical ${}_nC_4H_9$ soit : -47,0. Cette valeur permet d'attribuer au motif caractéristique $B\text{-}N\lesssim^{C}_{H}$ une susceptibilité propre égale à :

$$\chi\left(B\text{-}N\lesssim^{C}_{H}\right) = -11,3$$

A partir de là, il devenait possible de reprendre notre mode d'analyse habituel. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XIII. On constate tout d'abord que les valeurs des constantes moléculaires calculées dans ces conditions présentent un accord raisonnable avec les valeurs expérimentales. Les écarts entre les deux séries sont du même ordre de grandeur que ceux que nous avons déjà enregistrés pour les autres composés aminés (cf. tableaux X, XI, XII). Nous devons cependant noter que cette cohérence n'est atteinte qu'en attribuant au groupement $B\text{-}(N\lesssim^{C}_{H})$ un module (-11,3) légèrement différent de celui (-12,0) qu'on déduit de l'étude des

COMPOSES COMPORTANT DES RADICAUX tertio Butyle

COMPOSES $B(NHR)_3$		GROUPEMENT (G)		LIAISON B-N(H)C	
N°	R	χ_M	Σ	$\chi_{(G)}$	$\chi_{B-X} = \frac{1}{3}\chi_{(G)}$
90	$t C_4H_9$	-174,9	-141	-33,9±1,7	-11,3

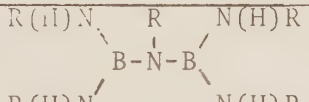
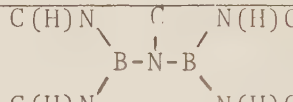
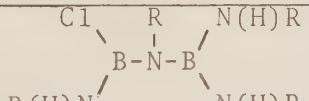
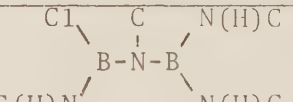
N°	R	χ_M expérimental (a)	χ_M calculé (b)	$\Delta\chi_M$ (a)-(b)	$\Delta\chi_M$%	Σ	$\chi_{(G)}$
	COMPOSES $ClB(NHR)_2$			GROUPEMENT (G)		Cl-B<N(H)C / N(H)C	
91	$t C_4H_9$	-138,1	-136,0	-2,0	-1,4	-94,0	-44,1±1,4
	COMPOSES Cl_2BNHR			GROUPEMENT (G)		Cl, Cl > B-N(H)C	
92	$t C_4H_9$	-98,0	-98,3	+0,3	+0,3	-67,0	-51,0±1,0
	COMPOSES 			GROUPEMENT (G)			
93	$t C_4H_9$	-291,0	-291,0	0	0	-235,0	-56,0±3,0
	COMPOSES 			GROUPEMENT (G)			
94	$t C_4H_9$	-253,0	-252,2	-0,8	-0,3	-188,0	-65,0±3,0
	COMPOSES $(ClBNR)_4$			GROUPEMENT (G)		$(ClBNC)_4$	
95	$t C_4H_9$	-312,0	-316,0	+4	+1,2	-188,0	-124,0

TABLEAU XIII

composés ne comportant pas de reste ramifié. Ce procédé est bien entendu arbitraire et on est en droit de penser qu'en réalité c'est l'ensemble des liaisons présentes dans la molécule qui doit être affecté . Compte tenu de la faible importance de cet effet qui, en plus, doit être réparti sur plusieurs liaisons, on peut considérer que la présence des groupements tertiobutyles ne se traduit pas par un incrément significatif.

CHAPITRE 3

EXAMEN DES RESULTATS

Comme nous l'avons vu dans les chapitres 1 et 2 il est possible de dégager un ensemble de modules caractérisant le comportement diamagnétique des principales liaisons contractées par le bore et permettant par additivité de rendre compte convenablement des propriétés diamagnétiques des divers composés formés par cet élément.

Il n'en reste pas moins cependant que certains composés manifestent une tendance peu affirmée mais systématique à s'écarter du comportement prévisible par additivité. C'est pour tenter de mieux cerner ces cas particuliers que nous allons effectuer maintenant un examen d'ensemble des résultats expérimentaux.

La difficulté majeure pour procéder à un tel examen provient du nombre relativement important de composés que nous devons prendre en compte. Une première simplification que nous avons d'ailleurs déjà utilisée réside dans l'utilisation des modules de groupements (G) et (G'). Il est possible d'aller un peu plus loin dans ce domaine en remarquant que ces modules eux-mêmes se

déduisent les uns des autres par des substitutions de liaisons convenables. C'est ainsi que, par exemple, les groupements I, II, III et IV du tableau XIV peuvent être représentés par une formule unique :

$$(C\text{-})_n B\ (\text{-}OC)_{3-n} \quad (\text{avec } n = 0,\ 1,\ 2 \text{ ou } 3)$$

D'une façon générale la susceptibilité des différents termes d'une <u>série</u> $(X\text{-})_n\ B(\text{-}Y)_{3-n}$ pourra ainsi être mise sous la forme

$$\chi_{(G)} = {}_n\chi(B\text{-}X) + {}_{3-n}\chi(B\text{-}Y)$$

En définitive les 33 groupements que nous pouvons envisager se répartissent en 12 séries dont la nature est indiquée dans la première colonne des tableaux XIV-a, XIV-b, XIV-c, XIV-d. Remarquons ici que suivant la nature du groupement extrême (n = 0) retenu le même composé peut être représenté par deux formules, c'est ainsi que pour le groupement $\overset{C}{\underset{C}{>}}B\text{-}OC$ nous avons le choix entre $(C\text{-})_2B\text{-}OC$ et $(CO\text{-})B(\text{-}C)_2$ ce qui le rattache soit à la série $(C\text{-})_nB(\text{-}OC)_{3-n}(A')$* soit à la série $(CO\text{-})_nB(\text{-}C)_{3-n}(A)$. Cette remarque prend son importance si on désire comparer les séries entre elles. On pourra ainsi soit regrouper toutes les séries qui possèdent une ou plusieurs liaisons B-O soit toutes les séries qui présentent une ou plusieurs liaisons B-C.

Une première vue d'ensemble peut-être obtenue aisément à partir de représentations graphiques. Dans les figures 7 à 12 nous avons représentés l'évolution des susceptibilités expérimentales de groupe, $\chi(G)$, en fonction du paramètre de substitution.

Dans la figure 7 nous avons regroupé toutes les séries présentant des liaisons B-C, c'est-à-dire de formule

---

* chaque série est désignée par une lettre capitale

TABLEAU XIV-a

GROUPEMENT (G)		SERIE A $(CO)_nB(C)_{3-n}$		SERIE A' $C_nB(OC)_{3-n}$	
NATURE	$\chi(G)$	n°	$\chi(G) = f(n)$	n°	$\chi(G) = f(n)$
$C-B<^{C}_{C}$	$-7,0\pm0,8$	I		IV	
$C-O-B<^{C}_{C}$	$-13,9\pm1,6$	II	$\chi(G)=6,6n+7,2$	III	$\chi(G)=-6,6n+27,0$
$C-O-B<^{O-C}_{C}$	$-20,7\pm1,6$	III	$r=0,9997$	II	$r=0,9997$
$C-O-B<^{O-C}_{O-C}$	$-26,8\pm0,7$	IV		I	
		SERIE B $(C-S)_nBC_{3-n}$		SERIE B' $C_nB(SC)_{3-n}$	
$C-B<^{C}_{C}$	$-7,0\pm0,8$	I		VII	
$C-S-B<^{C}_{C}$	$-27,85\pm0,05$	V	$\chi(G)=18,7n+7,9$	VI	$\chi(G)=-18,7n+64,1$
$C-S-B<^{S-C}_{C}$	$-46,0\pm1,1$	VI	$r=0,9990$	V	$r=0,9990$
$C-S-B<^{S-C}_{S-C}$	$-63,4\pm0,7$	VII		I	
		SERIE C $(Cl)_nBC_{3-n}$		SERIE C' C_nBCl_{3-n}	
$C-B<^{C}_{C}$	$-7,0\pm0,8$	I		X	
$Cl-B<^{C}_{C}$	$-24,5\pm1,7$	VIII	$\chi(G)=17,6n+6,8$	IX	$\chi(G)=-17,6n+59,6$
$Cl-B<^{Cl}_{C}$	$-41,5\pm0,8$	IX	$r=0,9998$	VIII	$r=0,9998$
$Cl-B<^{Cl}_{Cl}$	$-60,0\pm0,6$	X		I	

TABLEAU XIV-b

GROUPEMENT (G)	$\chi(G)$	SERIE D $(Br)_nBC_{3-n}$			SERIE D' C_nBBr_{3-n}
$C-B<^{C}_{C}$	$-7,0\pm0,8$	I		XIII	
$Br-B<^{C}_{C}$	$-33,45\pm0,05$	XI	$\chi(G)=26,1n+7,0$	XII	$\chi(G)-26,1n+85,3$
$Br-B<^{Br}_{C}$	$-58,7\pm0,3$	XII	$r=0,9993$	XI	$r=0,9993$
$Br-B<^{Br}_{Br}$	$-85,5\pm0,9$	XIII		I	
		SERIE E $(Cl)_nB(OC)_{3-n}$			SEIRE E' $(CO)_nBCl_{3-n}$
$C-O-B<^{O-C}_{O-C}$	$-26,8\pm0,7$	IV		X	
$Cl-B<^{O-C}_{O-C}$	$-38,0\pm0,5$	XIV	$\chi(G)=11,0n+26,9$	XV	$\chi(G)=11,0n+60,0$
$Cl-B<^{O-C}_{Cl}$	$-48,7\pm1,3$	XV	$r=0,9998$	XIV	$r=0,9998$
$Cl-B<^{Cl}_{Cl}$	$-60,0\pm0,6$	X		IV	

TABLEAU XIV-c

GROUPEMENT (G)		SERIE F $C_nB(NC_2)_{3-n}$		SERIE F' $(C_2N)_nBC_{3-n}$	
NATURE	χ(G)	n°	χ(G)=f(n)	n°	χ(G)=f(n)
$C_2N-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-31,8±0,7	XVI		I	
$C-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-22,1±0,4	XVII		XVIII	
$C-B<^{C}_{NC_2}$	-13,7±0,4	XVIII	$\chi(G)=-8,3n+31,0$ r=0,9964	XVII	$\chi(G)=8,3n+6,2$ r=0,9964
$C-B<^{C}_{C}$	- 7,0±0,8	I		XVI	
		SERIE G $Cl_nB(NC_2)_{3-n}$		SERIE G' $(C_2N)_nBCl_{3-n}$	
$C_2N-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-31,8±0,7	XVI		X	
$Cl-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-37,8±1,6	XIX	$\chi(G)=-9,8n+30,5$	XX	$\chi(G)=9,8n+60,0$
$Cl-B<^{Cl}_{NC_2}$	-51,4±0,3	XX	r=0,9901	XIX	r=0,9901
$Cl-B<^{Cl}_{Cl}$	-60,0±0;6	X		XVL	
		SERIE H $Br_nB(NC_2)_{3-n}$		SERIE H' $(C_2N)_nBBr_{3-n}$	
$C_2N-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-31,8±0,7	XVI		XIII	
$Br-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-49,5±1,6	XXI	$\chi(G)= 18,0n+31,8$	XXII	$\chi(G)=18,0n+85,8$
$Br-B<^{Br}_{NC_2}$	-68,3±2,6	XXII	r=0,9993	XXI	r=0,9993
$Br-B<^{Br}_{Br}$	-85,5±0,9	XIII		XVI	
		SERIE I $(C\,O)_nB(NC_2)_{3-n}$		SERIE I' $(C_2N)_nB(OC)_{3-n}$	
$C_2N-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-31,8±0,7	XVI		IV	
$C-O-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-32,5±0,6	XXIII	$\chi(G)=-2,2n+32,4$	XXIV	$\chi(G)=2,2n+25,8$
$C-O-B<^{O-C}_{NC_2}$	-25,5±0,4	XXIV	r=0,8080	XXIII	r=0,8080
$C-O-B<^{O-C}_{O-C}$	-26,8±0,4	IV		XXVI	

TABLEAU XIV-d

GOUPEMENT (G)		SERIE J $C_nB(NH_2)_{3-n}$		SERIE J' $(H_2N)_nBC_{3-n}$	
NATURE	χ(G)	n°	χ(G)=f(n)	n°	χ(G)=f(n)
$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\!>\!B\text{-}N\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$	-11,7±0,4	XXV			
		SERIE K $C_nB(N(H)C)_{3-n}$		SERIE K' $(C(H)N)_nBC_{3-n}$	
C(H)N-B$<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-36,0±1,7	XXVI		I	
C-B$<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-27,2±1,2	XXVII	χ(G)=-9,4n+36,7	XXVIII	χ(G)= 9,4n+8,4
C-B$<^{C}_{N(H)C}$	-20,0±0,3	XXVIII	r=0,9929	XXVII	r=0,9929
C-B$<^{C}_{C}$	-26,8±0,7	I		XXVI	
		SERIE L $(CO)_nB(N(H)C)_{3-n}$		SERIE L' $(C(H)N)_nB(OC)_{3-n}$	
C(H)N-B$<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-36,0±1,7	XXVI		IV	
C-O-B$<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-32,1±1,3	XXIX	χ(G)=-2,9n+35,7	XXX	χ(G)= 2,9n+27,0
C-O-B$<^{OC}_{N(H)C}$	-30, ±1,5	XXX	r=0,9870	XXIX	r=0,9870
C-O-B$<^{OC}_{OC}$	-26,8±0,7	IV		XXVI	
		SERIE M * $Cl_nB(N(H)C)_{3-n}$		SERIE M'* $(C(H)N)_nBCl_{3-n}$	
C(H)N-B$<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-33,9±1,7	XXXI		X	
Cl-B$<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-44,1±1,4	XXXII	χ(G)=8,5n+34,6	XXXIII	χ(G)=-8,5n+60,0
Cl-B$<^{Cl}_{N(H)C}$	-51,0±1,0	XXXIII	r=0,9978	XXXII	r=0,9978
Cl-B$<^{Cl}_{Cl}$	-60,0±0,6	X		XXX	

* à radicaux tertio butyle

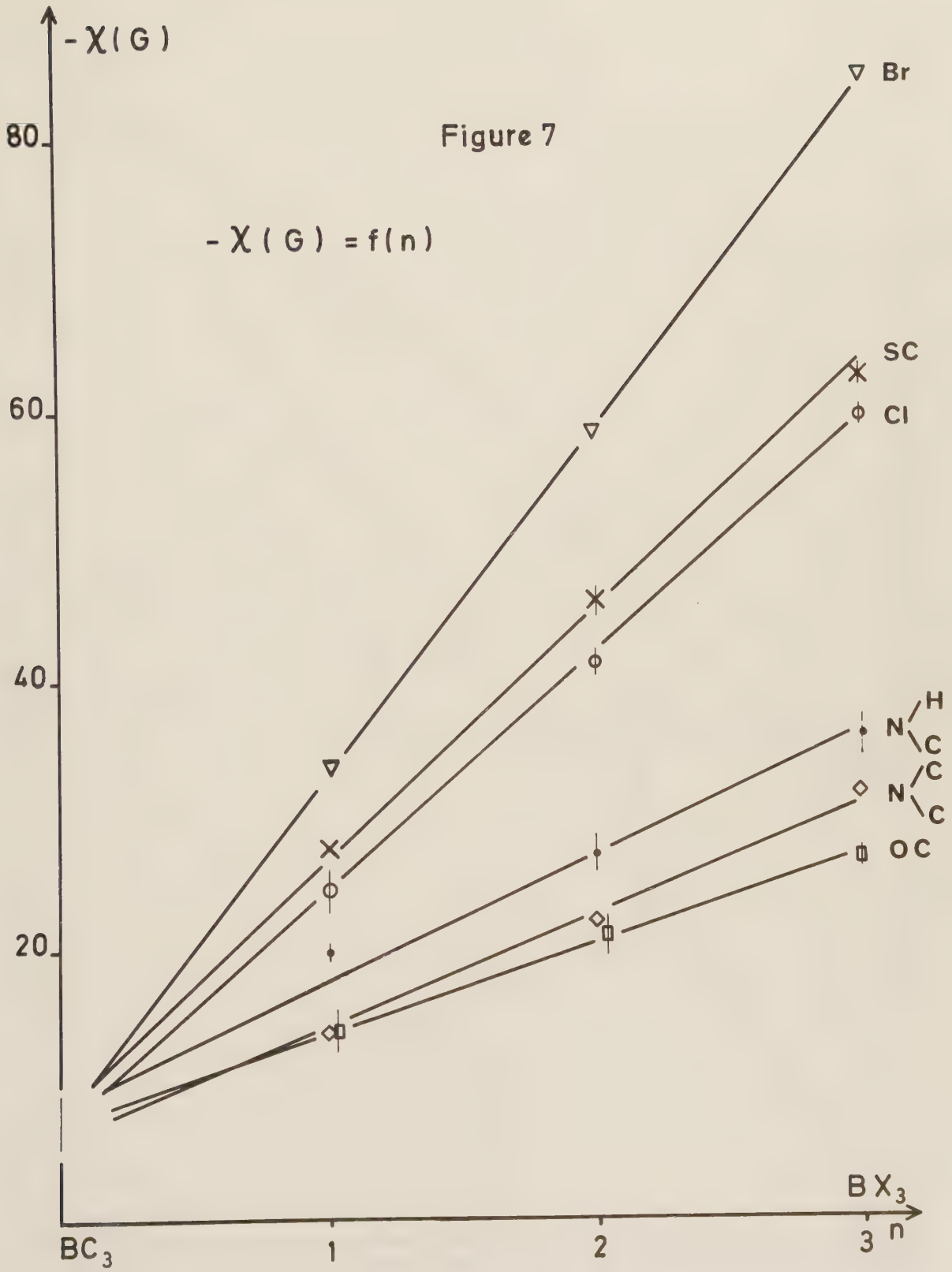


Figure 7

$-\chi(G) = f(n)$

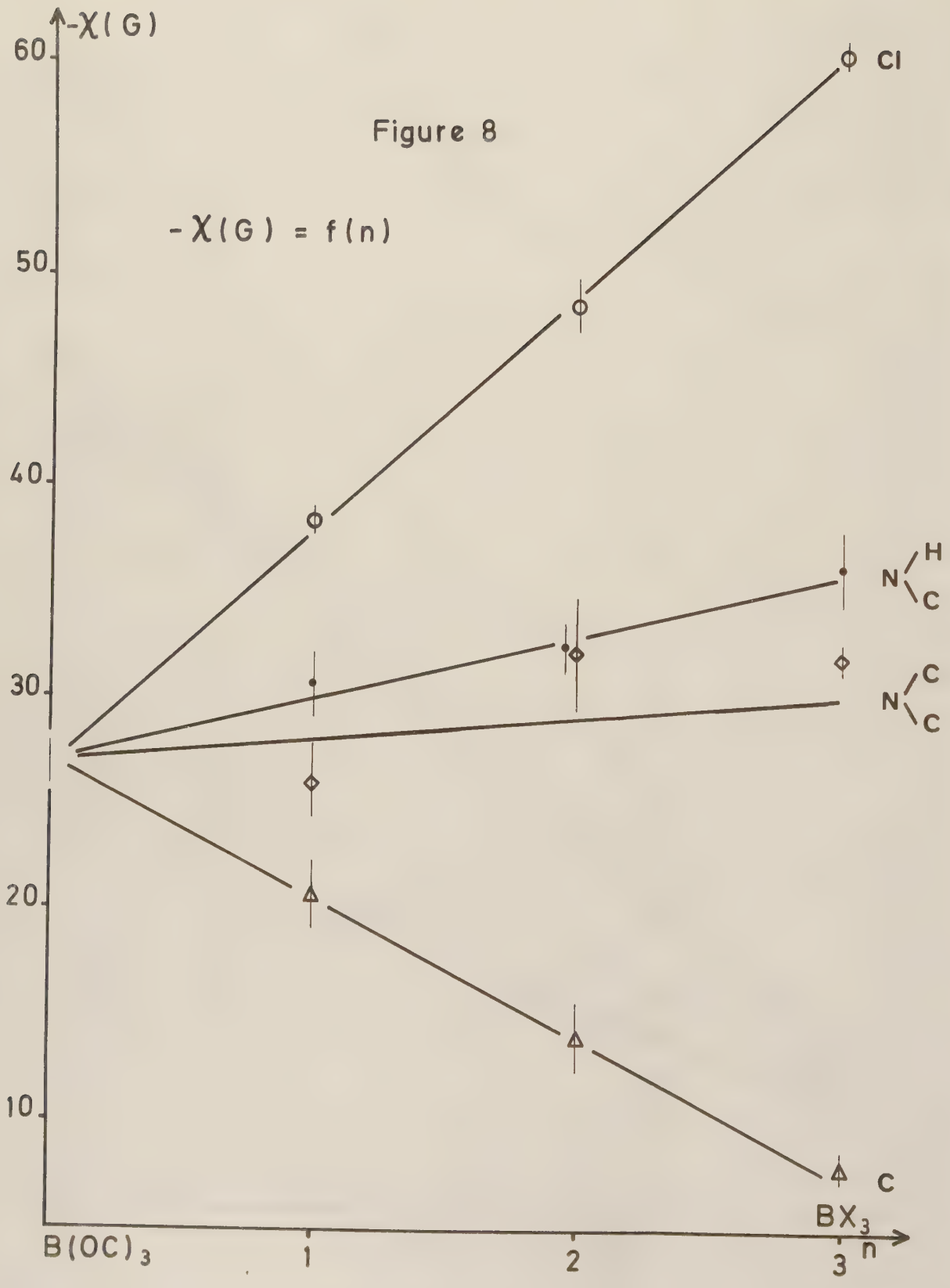

-χ(G)
60
50
40
30
20
10
Figure 8
-χ(G) = f(n)
Cl
N H C
N C C
C
BX3
B(OC)3
1
2
3
n

Figure 9

$-\chi(G) = f(n)$

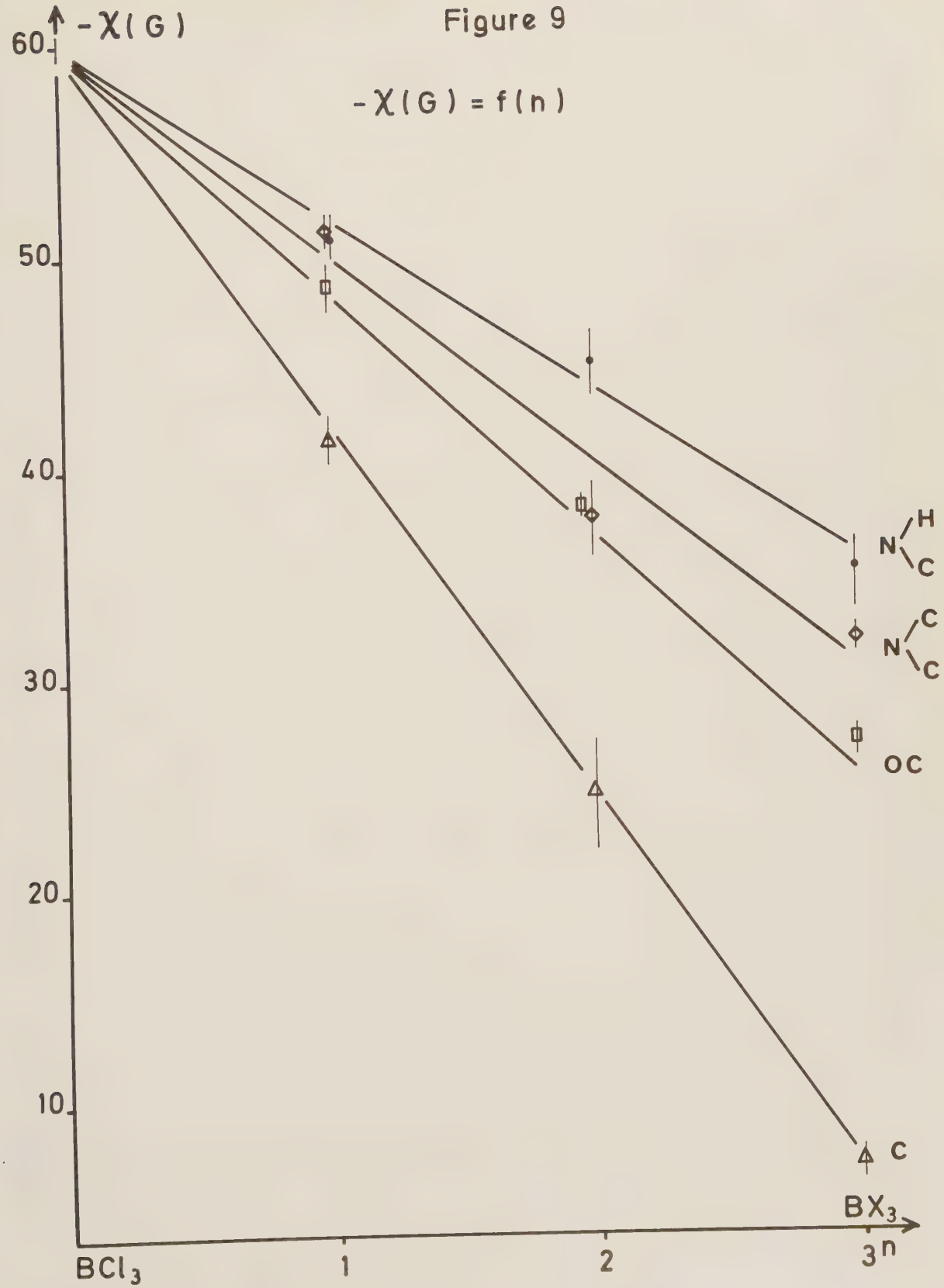


Figure 10

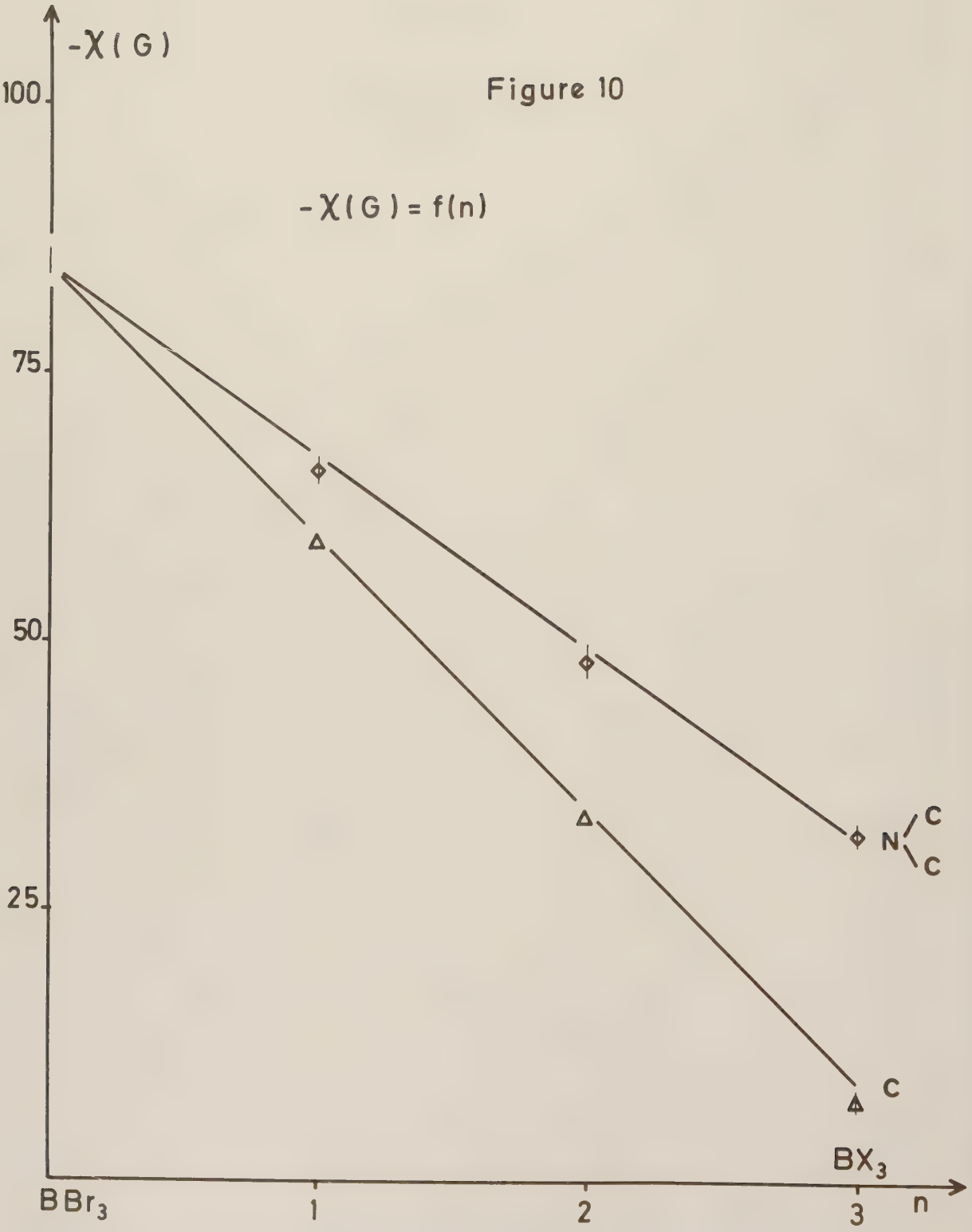


Figure 11

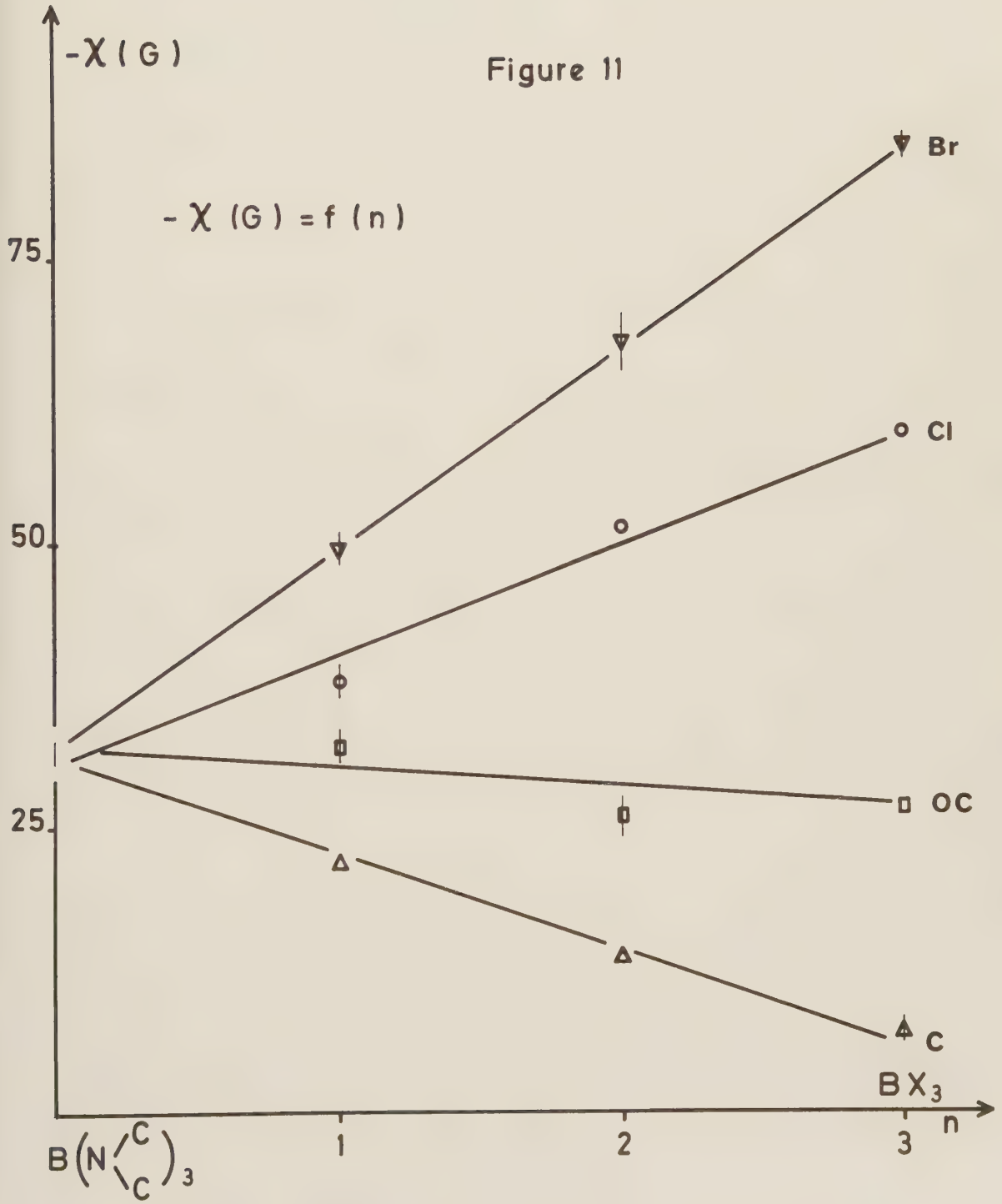
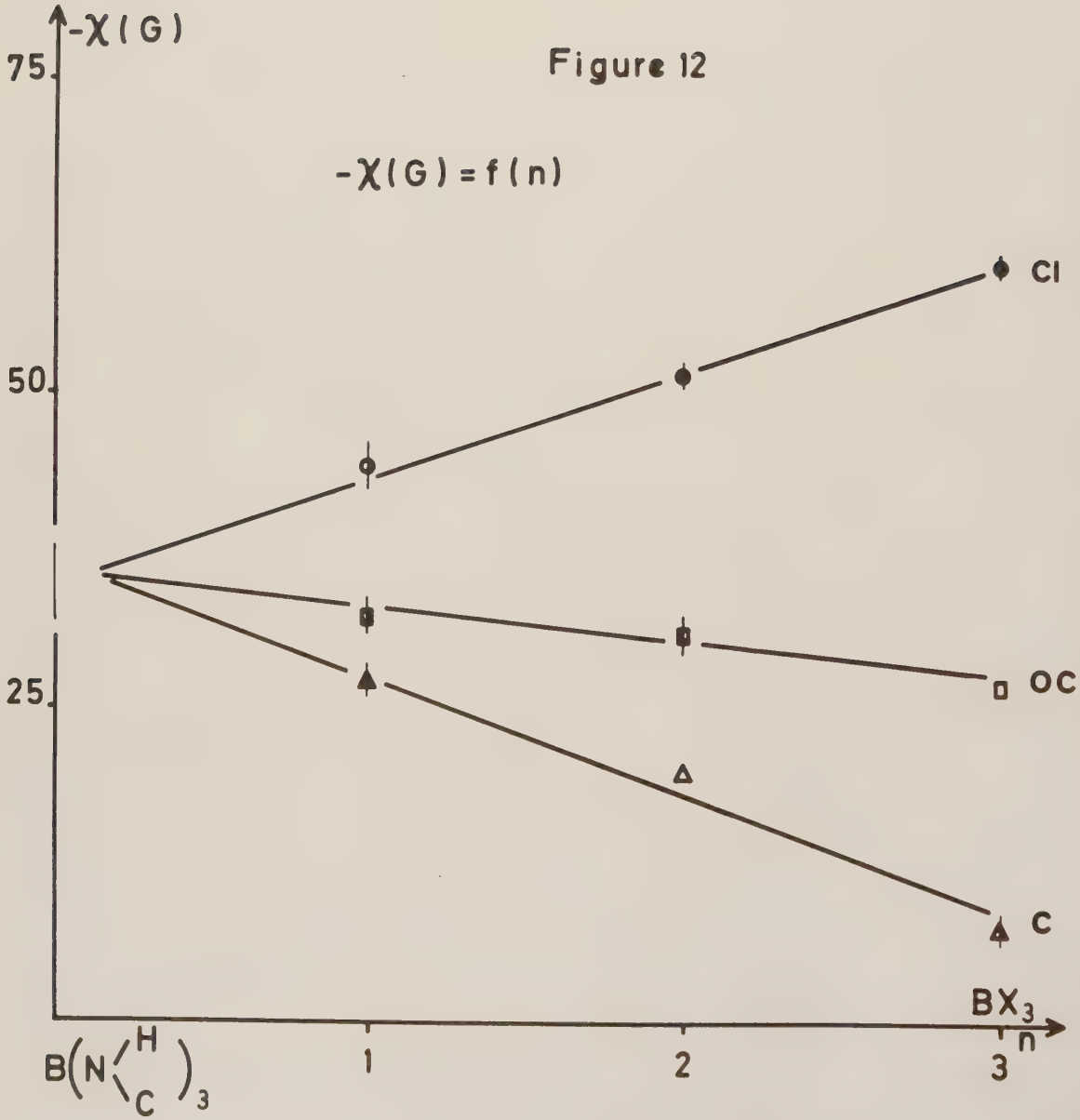


Figure 12



$(X\text{-})_nB(\text{-}C)_{3-n}$ avec X = OC (A), SC (B),

Cl (C), Br (D), $N\lesssim^{C}_{C}$ (F'), $N\lesssim^{C}_{H}$ (K')

- dans la figure 8, toutes celles qui renferment des liaisons B-O, de formule $(X\text{-})_nB(\text{-}OC)_{3-n}$ avec X = C (A'), Cl (E),

$N\lesssim^{C}_{C}$ (I'), $N\lesssim^{C}_{H}$ (L')

- dans la figure 9, toutes celles qui présentent des liaisons B-Cl, de formule $(X\text{-})_nB(\text{-}Cl)_{3-n}$ avec X = C (C'), OC (E'),

$N\lesssim^{C}_{C}$ (G'), $N\lesssim^{C}_{H}$ (M')

- dans la figure 10, toutes celles qui renferment des liaisons B-Br, de formule $(X\text{-})_nB(\text{-}Br)_{3-n}$ avec X = C (D'), $N\lesssim^{C}_{C}$ (H')

- dans la figure 11, toutes celles qui font intervenir des liaisons $B\text{-}N\lesssim^{C}_{C}$, de formule $(X)_nB(NC_2)_{3-n}$ avec X = C, (F), Cl, (G); Br, (H); OC, (I).

- dans la figure 12, toutes celles qui comportent des liaisons $B\text{-}N^{C}_{H}$ de formule $(X)_nB(N(H)C)_{3-n}$ avec X = C, (K); Cl, (M); OC, (L).

Les résultats expérimentaux, c'est-à-dire les valeurs des susceptibilités de groupe, ont été analysés par la méthode des moindres carrés. L'évolution de ces modules en fonction du paramètre de substitution (n) relève le plus souvent d'une loi linéaire ainsi qu'il apparaît à la lecture des tableaux XIV-a, XIV-b, XIV-c, XIV-d où se trouvent indiqués les paramètres intervenant dans ces relations ainsi que le coefficient r de confiance qu'on peut leur accorder.

Ces coefficients sont le plus souvent, voisins ou même supérieurs à 0,999.
Ils ne prennent des valeurs sensiblement inférieures que dans les séries ou interviennent des liaisons B-N$\lessdot^{C}_{C}$ ou B-N$\lessdot^{C}_{H}$ et plus particulièrement (r = 0,808; 0,987; 0,990) dans les séries

$$(CO)_nB(NC_2)_{3-n}\ (I),\ (CO)_nB(N(H)C)_{3-n}\ (L);\ Cl_nB(NC_2)_{3-n}\ (G)^*$$

Ces résultats peuvent être observés directement sur les figures 7 à 12 ou à côté des droites idéales (traits pleins) figurent les points expérimentaux et le domaine d'erreur correspondant représenté par des segments de droite.
Il apparaît que c'est pratiquement pour la seule série (I) qu'on peut parler avec certitude d'écart à la linéarité; en effet pour la série (L), bien que les points présentent une grande dispersion la droite idéale passe à l'intérieur des domaines d'erreur.

Pour la série (G) enfin les écarts observés peuvent être attribués d'une part aux erreurs expérimentales liées à l'extrême instabilité de ces produits et d'autre part à une certaine indétermination sur la susceptibilité du trichlorure de bore qui, rappelons-le, a été mesuré à 5 °C.

En définitive on peut donc dire que la grande majorité des groupements formés autour d'un atome de bore tricoordonné

---

* Dans la mesure où on peut attacher une valeur réellement significative à cette notion quand elle est appliquée à un nombre restreint (ici 4) valeurs.

présentent une évolution linéaire de leur susceptibilité diamagnétique en fonction des substitutions successives. La notion de linéarité implique que les liaisons intervenant dans les groupements qui se conforment à une telle loi peuvent être créditées de modules apparemment constants. Nous retrouvons ainsi le résultat essentiel déjà perçu au terme du chapitre 2 : les propriétés magnétiques des composés du bore tricoordonné peuvent être décrites avec une bonne approximation à l'aide d'une systématique de liaisons.

Ce résultat étant acquis nous pouvons revenir sur les cas particuliers où se manifeste une situation moins favorable. Il en est essentiellement ainsi pour les composés aminés : les séries qui se conforment le moins bien à une loi d'évolution linéaire sont celles qui font intervenir une ou plusieurs liaisons B-N.

Dans ce qui précède nous n'avons atteint la liaison B-N, ou plutôt la liaison unissant le bore aux restes $-NC_2$, N(H)C ou NH_2, que dans les composés symétriques. Dans les composés asymétriques nous avons considéré les groupements fonctionnels pris dans leur ensemble c'est-à-dire faisant intervenir une ou plusieurs liaisons B-N associées à une plusieurs liaisons B-X(X = C, OC, Cl, Br). Dans l'optique de la systématique additive on peut maintenant supposer que ces liaisons B-X conservent les modules antérieurement déterminés et calculer par différence les valeurs attribuables à la susceptibilité des liaisons $B\text{-}N\lessgtr^{C}_{C}$, $B\text{-}N\lessgtr^{C}_{H}$ et $B\text{-}N\lessgtr^{H}_{H}$. Les résultats correspondants sont consignés dans le tableau XV (2ème colonne). Ils présentent une dispersion notable mais il n'en reste pas moins possible de dégager des valeurs moyennes

$$\chi(B\text{-}N\lessgtr^{C}_{C}) = -10,2 \pm 1,3 \qquad \chi(B\text{-}N\lessgtr^{H}_{H}) = -11,7 \pm 0,4$$

$$\chi(B\text{-}N\lessgtr^{C}_{H}) = -11,8 \pm 0,8$$

susceptibles d'être incluses dans la systématique que nous proposons. Pour réduire la marge d'incertitude nous avons éliminé dans le calcul des valeurs moyennes les composés qui ont manifesté un caractère anormal bien établi au cours des analyses antérieures, il s'agit essentiellement des groupements $(CO)_nB(NC_2)_{3-n}$ formant la série (I) et du groupement $R_2B(NHR)$.

Une analyse plus poussée conduit à tenter d'estimer le module de la liaison B-N elle-même. Pour celà il faut disposer d'une évaluation convenable des susceptibilités attribuables aux liaisons N-C et N-H.Tout ce que nous pouvons faire actuellement est de supposer que l'atome d'azote se comporte dans le groupement $B\text{-}NR_2$ comme celui des amines tertiaires ou secondaires, dans le groupement B-N(H)R comme celui des amines secondaires ou primaires et dans le groupement $B\text{-}NH_2$ comme celui des amines primaires ou de l'ammoniac. Compte tenu des modules propres à ces combinaisons (99) (100)

$$\chi(C\text{-}N\lesssim^{C}_{C}) = -12,2 \qquad \chi(C\text{-}N\lesssim^{C}_{H}) = -9,2$$

$$\chi(C\text{-}N\lesssim^{H}_{H}) = -11,6 \qquad \chi(H\text{-}N\lesssim^{H}_{H}) = -17,2$$

on peut alors estimer les valeurs extrêmes attribuables dans cette hypothèse à la liaison B-N. Elles figurent dans la troisième colonne du tableau XV.
Le domaine d'incertitude ainsi mis en évidence est beaucoup trop important pour qu'il soit possible de caractériser la liaison B-N par un module unique. Cette situation n'est pas surprenante. La très grande sensibilité des liaisons contractées par l'azote a été déjà signalée non seulement à propos des propriétés diamagnétiques des amines mais aussi à propos du comportement magnétooptique des amines (97) et des aminobore (98).

TABLEAU XV

Composés	χ Liaison B-N$\lessdot^{C}_{C}$	Liaison B-N
$B(NR_2)_3$	-10,6	
$RB(NR'_2)_2$	-9,8	
$R_2BNR'_2$	-8,9	
$ClB(NR_2)_2$	-8,9	
Cl_2BNR_2	-11,4	
$BrB(NR_2)_2$	-10,5	
Br_2BNR_2	-11,3	
$ROB(NR_2)_2$	-11,7*	
$(RO)_2BNR_2$	-7,7*	
Moyenne.....	-10,2±1,3	$-0,8 \leqslant \chi_{B-N} \leqslant -8,0$

Composés	χ Liaison B-N$\lessdot^{H}_{C}$	Liaison B-N
$B(NHR)_3$	-12,0 -11,3	
$RB(NHR')_2$	-12,4	
$R_2B(NHR')$	-15,1*	
$ClB(NHR)_2$	-12,0	
$Cl_2B(NHR)$	-11,0	
$ROB(NHR)_2$	-11,5	
$(RO)_2BNHR$	-12,1	
Moyenne.....	-11,8±0,8	$-5,1 \leqslant \chi_{B-N} \leqslant -7,5$

Composés	χ Liaison B-N$\lessdot^{H}_{H}$	Liaison B-N
R_2BNH_2	-11,7±0,4	$-0,0 \leqslant \chi_{B-N} \leqslant -4,6$

* Valeurs non prises en compte dans le calcul des modules moyens

Nous devons d'ailleurs remarquer qu'il n'est pas possible de séparer dans les effets que nous avons notés au cours des chapitres 2 et 3 la part qui revient à la liaison B-N de celles qui sont attribuables aux liaisons N-C et N-H ou même aux autres liaisons B-X présentes dans la molécule considérée. Ceci joint à la faiblesse des effets observés, en particulier pour ce qui est des écarts à l'additivité, ne nous permet pas d'envisager légitimement une relation entre l'évolution des propriétés magnétiques et la nature de la liaison B-N.

Il n'en reste pas moins que notre étude nous permet de proposer une série de modules susceptibles, par addition, de conduire à une estimation convenable des susceptibilités moléculaires caractérisant les divers composés du bore tricoordonné.

CHAPITRE 4

ANALYSE DES RESULTATS SUIVANT LE FORMALISME DE DORFMAN

Nous avons déjà indiqué dans le chapitre 1 de la 1ère partie (pages 7 et 8) les bases de la méthode proposée par Dorfman ainsi que l'intérêt que présentent pour le chimiste les possibilités qu'elle semble offrir d'atteindre séparément :

- le diamagnétisme de LANGEVIN χ_D qui dépend uniquement de la densité des nuages électroniques
- et le paramagnétisme de polarisation χ_p caractéristique de la symétrie et de la polarisabilité de ces nuages.*

Si l'intérêt de la méthode réside dans cette séparation, c'est là aussi que se trouvent les principales difficultés. Le terme χ_p n'est pas accessible directement par voie expérimentale et il est très difficilement calculable par voie théorique. Par ailleurs ce terme se trouvant sous la dépendance de l'asymétrie de la distribution électronique doit être plus sensible que χ_D aux particularités structurales de la molécule. Il est donc préférable d'évaluer ce dernier χ_D puis par différence avec la susceptibilité expérimentale d'en déduire le premier χ_p.

Parmi les diverses méthodes susceptibles de fournir une évaluation de χ_D, DORFMAN a retenu celle qui relie χ_D à la polarisabilité électronique α.

En utilisant la méthode approchée des variations, KIRWOOD (101) a obtenu pour des systèmes centrosymétriques contenant k

---

* Après un choix convenable de l'origine des coordonnées.

électrons :

$$\alpha = \frac{4}{9ka_0} \left| \Sigma_i^k r_i^2 \right|^2$$

a_0 étant le rayon de Bohr. En rapprochant cette expression de celle qui donne le terme diamagnétique de Langevin, Kirwood a établi la relation :

$$\chi_D = - \frac{e^2 a_0 \sqrt{k\alpha}}{4mc^2} = -3{,}11 \times 10^6 \sqrt{k\alpha}$$

Parmi les objections faites à cette formule (102) nous retiendrons qu'elle n'est applicable en toute légitimité qu'aux systèmes centro-symétriques. Pour l'étendre aux systèmes polyatomiques il faudrait admettre que les électrons se déplacent dans des champs possédant cette symétrie. Cette condition est à peu près réalisée pour des molécules simples si on prend comme centre de coordonnées pour chaque électron le centre de gravité du nuage correspondant et si on fait intervenir dans les expressions de χ_D et χ_p les valeurs moyennes (suivant les directions). D'après DORFMAN l'erreur ainsi commise sur l'estimation de χ_D dans les systèmes polyatomiques simples serait inférieure à 5 %. Dans les systèmes plus complexes et, en particulier, dans les molécules cycliques présentant une délocalisation électronique cette erreur augmente considérablement et le terme diamagnétique ne peut plus être évalué avec une approximation suffisante par la formule de KIRWOOD.

Notons enfin que la polarisabilité est évaluée à l'aide de la relation :

$$\frac{4\pi \mathcal{N} \alpha}{3} = P_M \simeq R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{d}$$

Ce faisant, on admet que la polarisation moléculaire P_M est égale à la polarisation induite en négligeant le terme de polarisation permanente. Par ailleurs l'assimilation de P_M à la réfraction moléculaire R_M ne serait tout à fait justifiée que pour un indice correspondant à une longueur d'onde infinie. En adoptant l'indice pour la raie D du sodium on minimise les erreurs introduites par ces hypothèses simplificatrices. Pour cette longueur d'onde en effet il y a compensation entre le terme de polarisation permanente que l'on néglige et l'erreur commise en ne prenant pas l'indice pour une longueur d'onde infinie.

En définitive DORFMAN a développé une véritable systématique magnétochimique de liaisons, la susceptibilité d'une molécule se présentant, dans ce schéma, sous la forme :

$$\chi_M = \Sigma\chi_D + \Sigma\chi'_p + \chi''_p$$

Dans cette expression, X_D et X'_p représentent les termes diamagnétique et paramagnétique attaché à chaque liaison et χ''_p un paramagnétisme moléculaire qui dépend de la symétrie moléculaire mais qui est toujours faible.

Les résultats obtenus en appliquant l'analyse de Dorfman aux composés du bore tricoordonné se trouvent rassemblés dans les tableaux XVI-a, XVI-b, XVI-c, XVI-d. Nous avons indiqué les valeurs prises par,successivement,la susceptibilité moléculaire χ_M, la polarisation P_M supposée égale à la réfraction R_M, la polarisabilité α, les termes diamagnétique et paramagnétique moléculaires χ_D et χ_p, les termes diamagnétique et paramagnétique attribuables aux restes alcoyles : $\chi_D\Sigma R$ et $\chi_p\Sigma R$ et aux groupements caractéristiques G : $\chi_D(G)$ et $\chi_p(G)$. Les termes $\chi_D\Sigma R$ et $\chi_p\Sigma R$ sont évalués soit à partir des modules proposés par DORFMAN (102) :

TABLEAU XVI-a

COMPOSES	χ_M	$P_M=R_M$ (cm^3)	α $Å^3$	χ_D	χ_p	χ_D^Σ	$\chi_D(G)$	χ_p^Σ	$\chi_p(G)$
R R'									
BR_3									
C_2H_5	-79,0	34,51	13,68	-86,1	+7,1	-74,1	-12,0	+1,65	+5,45
C_3H_7	-113,2	48,4	19,18	-113,2	+8,6	-110,0	-11,8	+3,30	+5,30
C_4H_9	-147,6	62,47	24,76	-147,6	+10,0	-145,8	-11,2	+4,95	+5,05
C_5H_{11}	-182,8	75,64	29,98	-182,8	+9,9	-181,7	-11,0	+6,60	+3,30
C_6H_{13}	-216,4	88,54	35,10	-216,4	+10,8	-217,5	-9,7	+8,25	+2,55
					Moyenne.....		-11,2±1,5		+4,3±1,7
$B(OR)_3$									
CH_3	-63,8	24,09	9,55	-71,7	+7,9	-38,2	-33,5	+0	+7,90
C_2H_5	-99,5	38,62	15,31	-108,8	+9,3	-74,1	-34,7	+1,65	+7,65
C_3H_7	-133,0	52,65	20,86	-144,9	+11,9	-109,9	-34,9	+3,30	(+8,60)
C_4H_9	-167,7	66,40	26,32	-180,5	+12,8	-145,8	-34,7	+4,95	+7,85
C_5H_{11}	-202,5	80,43	31,88	-216,4	+13,9	-181,7	-34,7	+6,60	+7,30
					Moyenne.....		-34,4±0,9		+7,7±0,4
$B(SR)_3$									
C_2H_5	-135,1	60,39	23,94	-155,1	+20,0	-74,1	-81,0	+1,65	+18,35
C_3H_7	-169,3	73,68	29,20	-190,1	+20,8	-109,9	-80,0	+3,30	+17,50
C_4H_9	-205,1	87,46	34,66	-225,8	+20,7	-145,8	-80,0	+4,95	+15,75
C_5H_{11}	-238,3	101,56	40,25	-261,7	+23,4	-181,7	-81,1	+6,60	+16,80
					Moyenne.....		-80,3±0,7		+17,1±1,3

$RB(OR')_2$										
C_2H_5	C_4H_9	-138,3	55,73	22,09	-149,1	+10,8	-122,0	-27,1	+3,85	+6,95
C_2H_5	C_7H_{15}	-206,1	83,45	33,07	-220,5	+14,4	-193,6	-27,9	+7,15	+7,25
C_4H_9	C_4H_9	-162,0	65,53	25,97	-173,6	+11,6	-145,8	-27,8	+4,95	+6,65
C_5H_{11}	C_4H_9	-173,4	69,19	27,42	-184,3	+10,8	-157,7	-26,5	+5,50	+5,30
						Moyenne.....		-27,3±0,8		+6,5±1,2
R_2BOR'										
C_2H_5	C_4H_9	-155,4	62,27	24,68	-163,5	+8,1	-145,8	-17,7	+4,95	+3,15
C_5H_{11}	C_4H_9	-178,4	70,10	27,78	-185,5	+7,1	-169,7	-15,9	+6,15	(+0,95)
C_6H_{13}	C_4H_9	-198,7	80,40	31,86	-210,7	+12,0	-193,6	-17,1	+7,15	+4,85
						Moyenne.....		-16,70±1,0		+4,0±0,8
$RB(SR')_2$										
C_4H_9	C_3H_7	-163,9	69,50	27,55	-178,9	+15,0	-121,9	-57,0	+3,85	+11,15
C_4H_9	C_4H_9	-186,7	79,00	31,31	-203,0	+16,3	-145,8	-57,2	+4,95	+11,35
C_5H_{11}	C_4H_9	-198,4	83,77	33,20	-215,1	+16,7	-157,7	-57,3	+5,50	+11,20
						Moyenne.....		-57,20±0,2		+11,2 ±0,1
R_2BSR'										
C_6H_{13}	C_4H_9	-214,2	86,57	34,31	-228,2	+14,0	-193,6	-34,6± 0,5	+8,80	+5,2±0,5
$(R_2B)_2O$										
C_4H_9		-209,1	86,35	34,22	-222,8	+13,7	-194,4	-28,4	+6,60	+7,10
C_6H_{13}		-301,5	123,39	48,91	-318,2	+16,7	-290,0	-28,2	+11,00	+5,70
						Moyenne.....		-28,3±0,2		+6,9±0,8
	BCl_3	-60,0	20,64	8,18	-66,5	+6,5		-66,5		+6,50
	BBr_3	-85,5	29,2	19,57	-111,0±0,5	+25,5		-111,0±0,5		+25,5±0,9

TABLEAU XVI-b

COMPOSES	χ_M	$P_M=R_M$ (cm^3)	α $\mathring{A}^3$	χ_D	χ_p	χ_D^Σ	$\chi_D(G)$	χ_p^Σ	$\chi_p(G)$
R R'									
R_2BCl									
C_5H_{11}	-143,0	56,40	22,33	-149,9	+6,9	-121,1	-28,8±1,7	+4,40	+2,5±1,7
$RBCl_2$									
C_6H_{13}	-112,0	43,70	17,32	-121,4	+9,4	-72,7	-48,9±0,6	+2,75	+6,6±0,8
$(RO)_2BCl$									
CH_3	-63,3	23,30	9,23	-70,7	+7,4	-25,5	-45,2	0	+7,4
C_2H_5	-86,0	32,59	12,91	-94,8	+8,8	-49,4	-45,5	+1,10	+7,7
C_4H_9	-132,0	51,72	20,50	-143,6	+11,6	-97,2	-46,4	+3,30	+8,3
					Moyenne.....		-45,7±0,7		+7,8±0,6
$ROBCl_2$									
CH_3	-60,5	21,47	85,10	-67,9	+7,4	-12,7	-55,1	0	+7,4
C_2H_5	-72,7	26,60	16,54	-80,8	+8,1	-24,7	-56,1	+0,55	+7,45
C_4H_9	-97,0	35,59	14,11	-105,1	+8,1	-48,6	-56,5	+1,65	+6,45
					Moyenne.....		-55,9±0,7		+7,1 ±0,7
$RB<^{OR'}_{Cl}$									
C_6H_{13} C_4H_9	-146,4	57,81	22,91	-157,0	+12,2	-121,1	-35,9±0,7	+4,40	+7,8 ±0,7

$ClB(NR_2)_2$									
CH_3	-86,7	37,02	14,67	-101,1	+14,4	-61,0	-50,1	0	+14,40
C_2H_5	-136,0	55,82	22,13	-149,2	+13,2	-98,8	-50,6	+2,20	+11,00
					Moyenne.....		-50,2±0,2		+12,7±1,7
Cl_2BNR_2									
C_2H_5	-100,1	40,68	16,12	-111,7	+11,7	-49,4	-62,3	+1,10	+8,60
C_4H_9	-145,0	57,43	22,76	-157,0	+12,0	-97,2	-59,8	+3,30	+8,70
					Moyenne.....		-61,0±1,2		+8,65±0,05
$BrB(NR_2)_2$									
CH_3	-98,9	41,47	16,43	-119,7	+20,8	-51,0	-68,7±0,6	0	+20,8 ±1,6
Br_2BNR_2									
C_2H_5	-114,0	42,93	17,02	-138,2	+25,2	-49,4	-88,8±0,7	+1,10	+24,1±1,1
$ROB(NR'_2)_2$									
C_4H_9 C_4H_9	-266,7	108,55	43,03	-282,7	+16,0	-243,0	-39,7±1,4	+8,25	+7,7 ±2,7
$(RO)_2BNR'_2$									
C_4H_9 C_2H_5	-168,1	68,35	27,09	-183,1	+15,0	-146,6	-36,5±0,9	+4,40	+10,6 ±1,7
$ROB(NHR')_2$									
C_4H_9 C_2H_5	-127,3	51,64	20,47	-137,9	+10,6	-98,0	-38,9±0,7	+2,75	+7,8 ±1,3
$(RO)_2BNHR'$									
C_4H_9 C_2H_5	-148,6	61,04	24,19	-161,9	+13,3	-121,9	-40,0±0,8	+3,85	+9,4 ±1,5

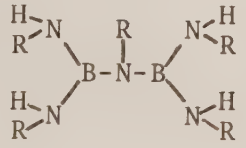
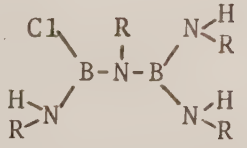
TABLEAU XVI-c

COMPOSES R R'	χ_M	$P_M=R_M$ (cm^3)	α $Å^3$	χ_D	χ_p	$\chi_D\Sigma$	$\chi_D(G)$	$\chi_p\Sigma$	$\chi_p(G)$
$R_2BNR'_2$									
C_4H_9 C_2H_5	**-155,0**	60,30	23,90	-168,7	+13,7	-146,6	-22,1	+4,30	+9,40
C_4H_9 C_4H_9	-201,7	84,30	33,41	-215,5	+13,8	-194,4	-21,1	+6,60	+7,20
C_5H_{11} C_2H_5	-178,5	73,90	29,29	-190,4	+11,9	-170,5	-19,9	+5,50	+6,40
					Moyenne.....		-21,0±1,1		+7,7 ±1,7
$RB(NR'_2)_2$									
C_4H_9 C_4H_9	-256,5	107,50	42,60	-275,4	+18,8	-243,0	-32,4±1,3	+8,25	+10,5 ±1,3
$RB(NHR')_2$									
C_4H_9 C_2H_5	-123,6	59,46	23,56	-131,0	+7,4	-98,0	-32,9	+2,75	+4,62
C_6H_{13} C_2H_5	-144,2	50,84	20,15	-154,0	+9,8	-121,9	-32,0	+3,85	+5,91
					Moyenne.....		-32,5±0,4		+5,2 ±0,7
R_2BNHR'									
C_4H_9 C_4H_9	-161,0	64,92	25,70	-107,0	+6,0	-145,8	-21,2	+4,95	+1,05
C_5H_{11} C_4H_9	-183,7	73,53	29,14	-190,0	+6,3	-169,7	-20,3	+6,05	+0,25
C_6H_{13} C_4H_9	-206,1	82,62	32,74	-213,6	+7,5	-193,6	-20,0	+7,15	+0,35
					Moyenne.....		-20,5±0,7		+0,5 ±0,55

R_2BBr									
C_3H_7	-104,6	42,20	16,72	-120,7	+16,1	-73,3	-47,4	+2,20	+13,90
C_4H_9	-127,3	56,60	20,85	-146,2	+18,9	-97,2	-49,0	+3,30	+15,60
					Moyenne.....		-48,2 ±1,2		+14,4 ±1,2
$RBBr_2$									
C_2H_5	-81,6	30,50	12,09	-103,7	+22,7	-24,7	-79,0	+0,60	+22,10
C_3H_7	-95,5	37,40	14,82	-119,7	+24,7	-36,6	-83,1	+1,10	+23,60
					Moyenne.....		-81,0 ±2,0		+22,8 ±0,8
$B(NR_2)_3$									
C_2H_5	-177,1	73,21	29,02	-189,5	+12,4	-148,2	-41,3	+3,30	+9,10
C_4H_9	-313,6	128,44	50,91	-332,1	+18,5	-291,6	-40,5	+9,90	+8,60
					Moyenne.....		-40,9±0,4		+8,8±0,3
$B(NHR)_3$									
CH_3	-73,5	30,40	12,05	-80,8	+7,3	-38,2	-42,5	+0	+7,30
C_2H_5	-110,8	45,00	17,84	-117,6	+6,8	-74,1	-43,5	+1,65	+5,31
C_4H_9	-175,2	72,45	28,70	-188,8	+13,6	-145,8	-43,0	+4,95	+8,65
					Moyenne.....		-43,0 ±0,5		+7,1±1,8
R_2BNH_2									
C_4H_9	-110,7	47,33	18,76	-120,5	+9,8	-97,2	(-23,3)	+3,30	(+6,50)
C_5H_{11}	-132,9	53,81	21,33	-140,7	+7,8	-121,1	-19,6	+4,40	+3,40
C_6H_{13}	-155,6	62,97	24,94	-164,4	+8,8	-145,0	-19,4	+5,50	+3,30
					Moyenne.....		-19,5 ±0,1		+3,35±0,05

TABLEAU XVI-d

COMPOSES RENFERMANT UN RESTE TERTIO-BUTYLIQUE (R = $t\text{-}C_4H_9$)

COMPOSES	χ_M	$P_M = R_M$ (cm^3)	α $\mathring{A}^3$	χ_D	χ_p	χ_D^{Σ}	$\chi_D(G)$	χ_p^{Σ}	$\chi_p(G)$
$B[N(H)R]_3$	-175,0	72,74	28,83	-188,9	+12,0	-145,8	-43,1±0,9	+4,95	+7,0 ±1,7
$ClB[N(H)R]_2$	-138,0	55,54	22,01	-148,0	+10,0	-99,2	-50,8±0,7	+3,30	+6,7 ±1,4
$Cl_2B\ N(H)R$	-98,0	38,05	15,08	-108,0	+10,0	-48,6	-59,4±0,5	+1,65	+8,3 ±1,0
	-291,0	119,69	47,44	-313,4	+22,4	-243,0	-70,4±1,5	+8,25	+14,1 ±3
	-253,0	103,10	40,85	-274,0	+21,0	-194,4	-79,6±1,3	+6,60	+14,4 ±2,5

χ_D(C-C) = -4 ..... χ_p(C-C) = 0
χ_D(C-H) = -4 (dans CH_3)..... χ_p(C-H) = 0 (dans CH_3)
χ_D(C-H) = -4 (dans CH_2)..... χ_p(C-H) = 0,3 (dans CH_2)

- soit, pour ce qui est des composés soufrés d'après une mesure personnelle. A partir de la susceptibilité moléculaire de plusieurs sulfures dialcoylés on obtient, compte tenu des termes para- et diamagnétiques caractérisant les restes alcoylés :

χ_D(C-S) = -12,3 χ_p(C-S) = 2,1

L'examen des tableaux XVI nous amène à formuler plusieurs constatations. La première réside dans le fait que, dans tous les composés envisagés, le terme χ_D est, en valeur absolue, supérieur au module moléculaire χ_M déterminé expérimentalement. Le terme correctif χ_p est donc bien de nature paramagnétique. Il apparaît en second lieu que, dans chaque famille, l'introduction des groupements $-CH_2-$ successifs se traduit par des effets moyens sensiblement constants et voisins

de $\chi_D(CH_2)$ = -11,5 et $\chi_p(CH_2)$ = 0,4

Ces valeurs sont d'ailleurs identiques à celles qui ont été proposées par Dorfman lui-même soit respectivement -11,5 et 0,3.

Il semblerait légitime, dans ces conditions, de dégager de l'étude des composés symétriques un ensemble de modules caractérisant les diverses liaisons contractées par le bore. A partir des valeurs moyennes attribuables aux divers groupements (G) et qui figurent dans les tableaux XVI, on obtient :

$\chi_D(B\text{-}C)$	= -3,7	$\chi_p(B\text{-}C)$	= 1,4
$\chi_D(B\text{-}S)$	= -14,5	$\chi_p(B\text{-}S)$	= 3,6
$\chi_D(B\text{-}O)^*$	= -6,7	$\chi_p(B\text{-}O)^*$	= 0,7
$\chi_D(B\text{-}N\lesssim^{C}_{C})$	= -13,6	$\chi_p(B\text{-}N\lesssim^{C}_{C})$	= 2,9
$\chi_D(B\text{-}N\lesssim^{H}_{C})$	= -14,3	$\chi_p(B\text{-}N\lesssim^{C}_{H})$	= 2,4
$\chi_D(B\text{-}Cl)$	= -22,2	$\chi_p(B\text{-}Cl)$	= 2,2
$\chi_D(B\text{-}Br)$	= -37,0	$\chi_p(B\text{-}Br)$	= 8,5

Il apparaît ainsi que toutes les liaisons examinées ici manifesteraient un paramagnétisme non négligeable. On peut d'ailleurs être surpris de l'importance prise par cette contribution et il serait extrêmement souhaitable de pouvoir comparer ces résultats avec des valeurs présentant à priori un caractère moins empirique et, de ce fait, moins critiquables. Les seules données dont nous disposions sont celles de BAUDET et LEGUESDRON (96) ; elles ne sont pas directement comparables à celles que nous venons d'obtenir par suite de différences fondamentales de formalisme mais on peut noter que ces auteurs attribuent également au terme correctif de VAN VLECK des valeurs notables. C'est ainsi que suivant

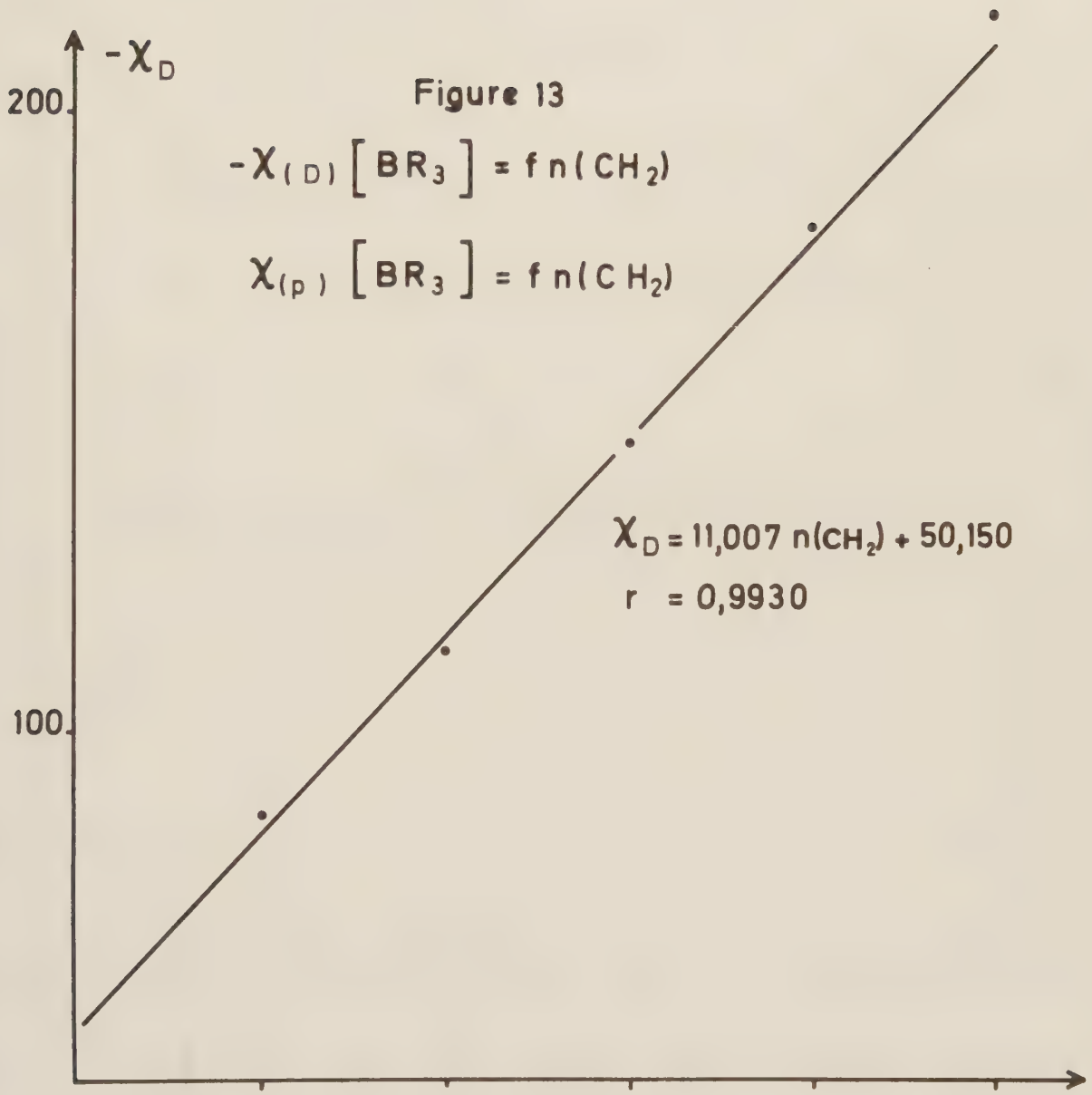
---

*Les modules relatifs à la liaison B-O ont été obtenus à partir des valeurs caractérisant non les composés symétriques $B(OR)_3$ mais les anhydrides R_2BOBR_2 afin de n'avoir pas à faire intervenir les modules de la liaison C-O à propos desquels nous avons déjà formulé des réserves.

Figure 13

$-\chi_{(D)}\left[BR_3\right] = f\,n(CH_2)$

$\chi_{(p)}\left[BR_3\right] = f\,n(CH_2)$



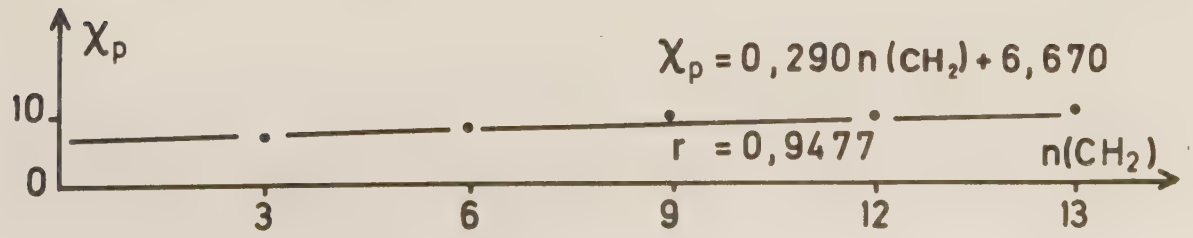
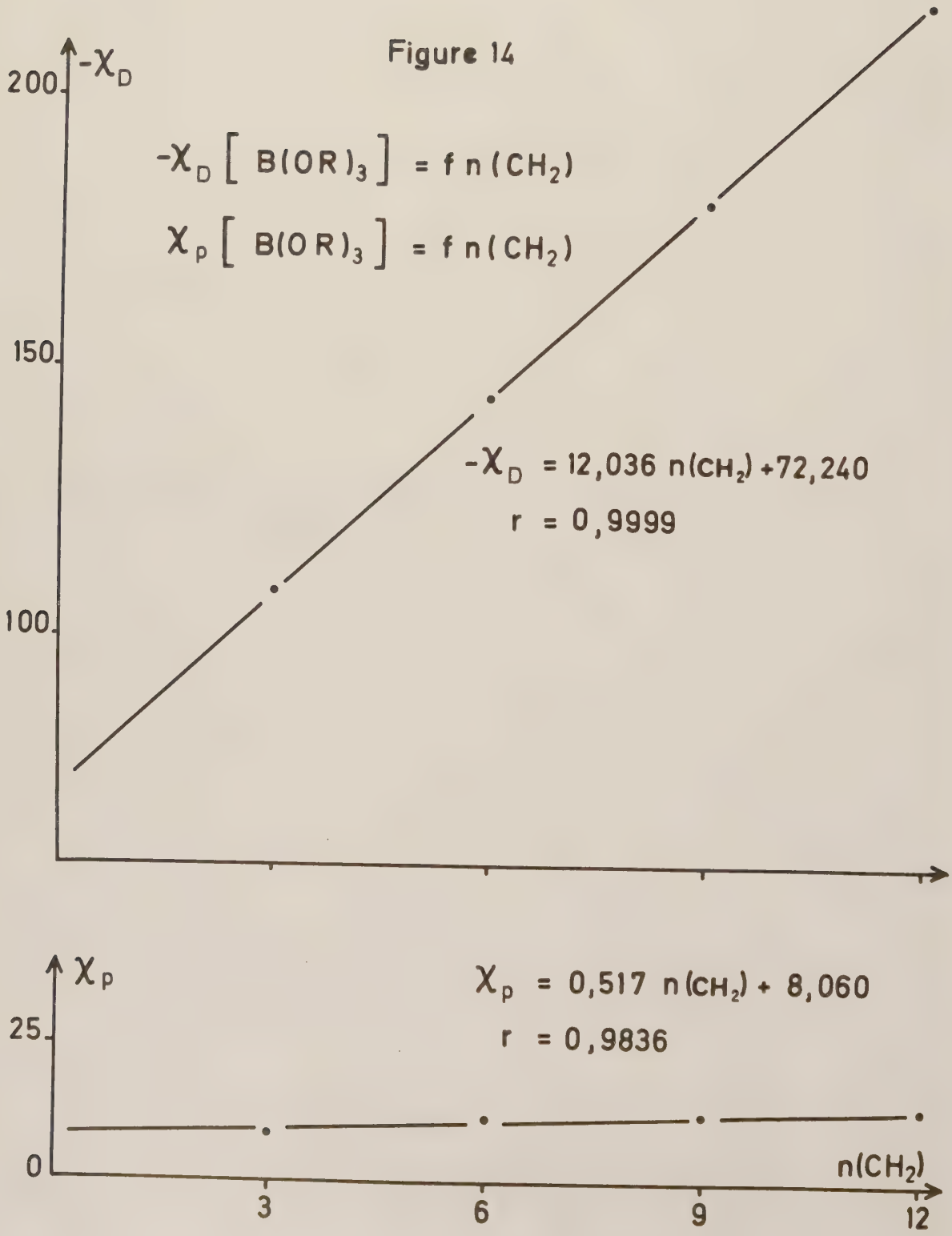
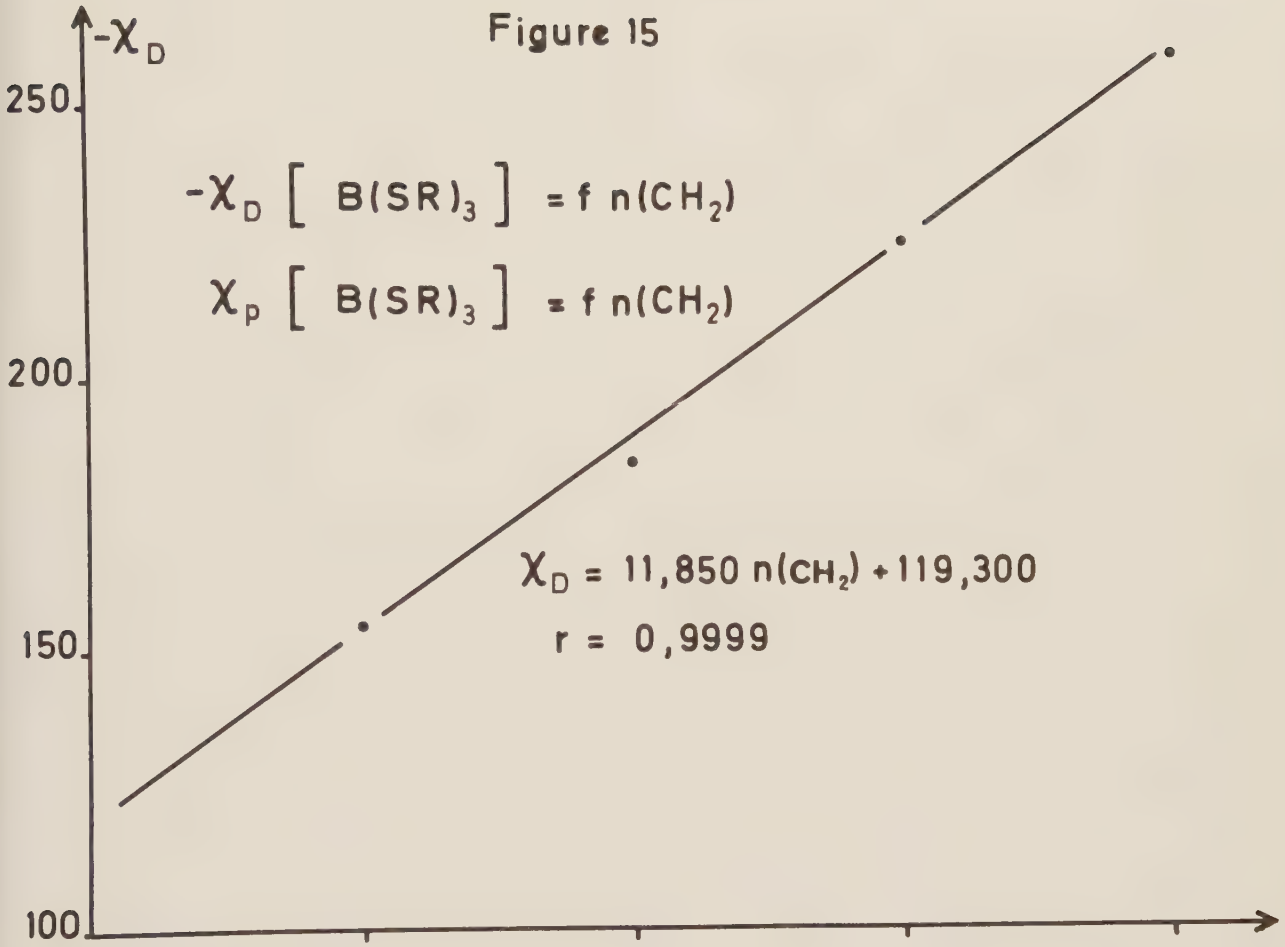


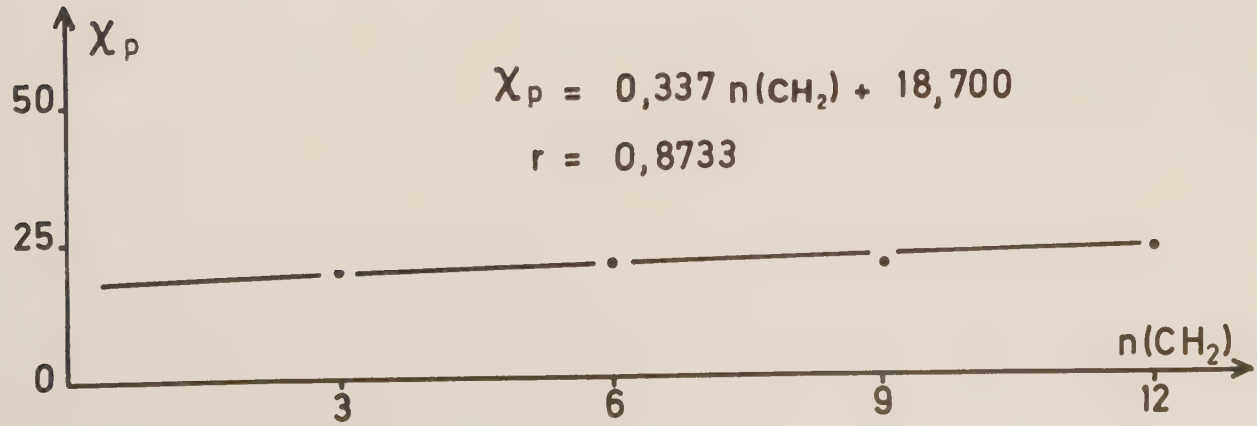
Figure 14


-χD
200
150
100
-χD [B(OR)3] = f n(CH2)
χp [B(OR)3] = f n(CH2)
-χD = 12,036 n(CH2) +72,240
r = 0,9999

χp
25
0
χp = 0,517 n(CH2) + 8,060
r = 0,9836
n(CH2)
3
6
9
12

Figure 15


$-\chi_D$
250
200
150
100
$-\chi_D \left[B(SR)_3 \right] = f\, n(CH_2)$
$\chi_p \left[B(SR)_3 \right] = f\, n(CH_2)$
$\chi_D = 11{,}850\, n(CH_2) + 119{,}300$
$r = 0{,}9999$


χ_p
50
25
0
$\chi_p = 0{,}337\, n(CH_2) + 18{,}700$
$r = 0{,}8733$
$n(CH_2)$
3
6
9
12

l'axe des liaisons considérées on relève pour ce terme des valeurs égales à

0,75 (B-C), 0,20 (B-O) et 0,28 (B-S)

alors que le terme de Langevin correspondant est respectivement de :

-4,4 (B-C), -3,26 (B-O) et -5,42 (B-S)

On peut penser que les valeurs fournies par l'analyse de Dorfman donnent donc un ordre de grandeur somme toute acceptable du terme paramagnétique mais on doit également se demander si, dans ces conditions, les variations faibles de ce terme de VAN VLECK conservent une signification.

En revenant aux composés symétriques BR_3, $B(OR)_3$ et $B(SR)_3$ et en étudiant graphiquement (figure 13, 14 et 15) l'évolution des quantités χ_D et χ_p en fonction du nombre de groupements $-CH_2-$ présents dans les restes alcoyliques R nous constatons que ces variations se font bien suivant des lois linéaires mais que les équations des droites idéales les représentant n'attribuent pas exactement les mêmes contributions aux groupements CH_2. C'est ainsi que

pour les composés BR_3 $\chi_D(CH_2) = -11,00$, $\chi_p(CH_2) = +0,290$
pour les composés $B(OR)_3$ $\chi_D(CH_2) = -12,03$, $\chi_p(CH_2) = +0,517$
pour les composés $B(SR)_3$ $\chi_D(CH_2) = -11,85$, $\chi_p(CH_2) = +0,337$

Les écarts sont donc relativement importants sur le terme χ_p. On peut penser qu'ils sont dus à l'existence d'un terme moléculaire χ''_p comme l'a indiqué DORFMAN mais aussi qu'ils traduisent une indétermination inhérente à la méthode.

Nous pouvons enfin envisager l'évolution des modules de liaisons dans les séries $X_nB(Y)_{3-n}$ en fonction des substitutions successives. L'examen des tableaux XVII (a à d) et des figures 16 à 22 montre essentiellement que les résultats obtenus pour le terme diamagnétique χ_D correspondent parfaitement à ceux que l'on obtient en considérant les modules globaux. En effet si d'une façon générale les termes $\chi_D(G)$ évoluent linéairement en fonction des substitutions effectuées dans le groupe G considéré, les écarts les plus notables à la linéarité sont observés dans les séries qui ont déjà attiré notre attention à cet égard, à savoir :

$$(CO)_nB(NC_2)_{3-n},\ (CO)_nB(NHC)_{3-n} \text{ et } Cl_nB(NC_2)_{3-n}$$

En ce qui concerne l'évolution des termes paramagnétiques $\chi_p(G)$ on observe des écarts très marqués à la linéarité. Il est cependant difficile de tirer de ce comportement des conclusions légitimes. Le terme de Van Vleck est en effet obtenu ici par différence entre deux termes χ et χ_D d'importance comparable. Il en résulte que les imprécisions relativement faibles avec lesquelles sont connus χ et χ_D se reportent sur une grandeur, χ_p, beaucoup plus petite et acquièrent une importance considérable.

En définitive l'analyse des propriétés magnétiques suivant la méthode de DORFMAN, en dehors même des réserves que l'on peut faire à priori sur sa validité, ne conduit pas à des résultats sensiblement plus significatifs que l'analyse classique effectuée au chapitre 3 en termes de modules de liaisons globaux.

TABLEAU XVII-a

GROUPEMENT (G)			SERIE A $(CO)_nB(C)_{3-n}$	SERIE A' $C_nB(OC)_{3-n}$
NATURE	$\chi_D(G)$	$\chi_P(G)$	$\chi_D(G)=f(n)$ $\chi_P(G)=f(n)$	$\chi_D(G)=f(n)$ $\chi_P(G)=f(n)$
$C-B<^{C}_{C}$	$-11,2\pm1,5$	$+ 4,3\pm1,7$	$\chi_D(G)=8,0n+10,4$	$\chi_D(G)=-8,0n+34,4$
$C-O-B<^{C}_{C}$	$-16,7\pm1,0$	$+ 4,0\pm0,8$	$r=0,9930$	$r=0,9930$
$C-O-B<^{O-C}_{C}$	$-27,3\pm0,8$	$+ 6,5\pm1,2$	$\chi_P(G)=1,3n+3,7$	$\chi_P(G)=-1,3n+7,5$
$C-O-B<^{O-C}_{O-C}$	$-34,4\pm0,9$	$+ 7,7\pm0,4$	$r=0,9230$	$r=0,9230$
			SERIE B $(C-S)_nBC_{3-n}$	SERIE B' $C_nB(SC)_{3-n}$
$C-B<^{C}_{C}$	$-11,2\pm1,5$	$+ 4,3\pm0,5$	$\chi_D(G)=23,0n+11,3$	$\chi_D(G)=-23,0n+80,3$
$C-S-B<^{C}_{C}$	$-34,6\pm0,5$	$+ 5,2\pm0,5$	$r=1,0000$	$r=1,0000$
$C-S-B<^{S-C}_{C}$	$-57,2\pm0,2$	$+ 1,2\pm0,1$	$\chi_P(G)=4,4n+2,8$	$\chi_P(G)=-4,4n+16,1$
$C-S-B<^{S-C}_{S-C}$	$-80,3\pm0,7$	$+17,1\pm1,3$	$r=0,9640$	$r=0,9640$
			SERIE C $(Cl)_nBC_{3-n}$	SERIE C' C_nBCl_{3-n}
$C-B<^{C}_{C}$	$-11,2\pm1,5$	$+ 4,3\pm1,7$	$\chi_D(G)=18,6n+10,9$	$\chi_D(G)=-18,6n+66,7$
$Cl-B<^{C}_{C}$	$-28,8\pm0,7$	$+ 2,5\pm1,7$	$r=0,9990$	$r=0,9990$
$Cl-B<^{Cl}_{C}$	$-48,9\pm0,6$	$+ 6,6\pm0,8$	$\chi_P(G)=1,1n+3,4$	$\chi_P(G)=-1,1n+6,6$
$Cl-B<^{Cl}_{Cl}$	$-66,5$	$+ 6,5$	$r=0,7041$	$r=0,7041$

TABLEAU XVII-b

GROUPEMENT (G)	$\chi_D(G)$	$\chi_p(G)$	SERIE E $(Cl)_nB(OC)_{3-n}$	SERIE E' $(CO)_nBCl_{3-n}$
C-O-B$<^{O-C}_{O-C}$	-34,4±0,9	+7,7±0,3	$\chi_D(G)$= 0,6n+34,6	$\chi_D(G)$=-10,6n+66,6
Cl-B$<^{O-C}_{O-C}$	-45,7±0,7	+7,8±0,6	r=0,9998	r=0,9998
Cl-B$<^{O-C}_{Cl}$	-55,9±0,7	+7,1±0,7	$\chi_p(G)$=-0,43n+7,9	$\chi_p(G)$=+0,4n+6,0
Cl-B$<^{Cl}_{Cl}$	-66,5	+6,5	r=0,9220	r=0,9220
			SERIE D Br_nBC_{3-n}	SERIE D' C_nBBr_{3-n}
C-B$<^{C}_{C}$	-11,2±1,5	+ 4,3±1,7	$\chi_D(G)$=33,2n+13,0	$\chi_D(G)$=-33,2n+112,7
Br-B$<^{C}_{C}$	-48,2±0,8	+14,4±1,2	r=0,9988	r=0,9988
Br-B$<^{Br}_{C}$	-81,0±2,0	+22,8±0,8	$\chi_p(G)$= 7,2n+5,9	$\chi_p(G)$=-7,2n+27,55
Br-B$<^{Br}_{Br}$	-111,0±0,5	+25,5±0,9	r=0,9732	r=0,9732

TABLEAU XVII-c

GROUPEMENT (G)	$\chi_D(G)$	$\chi_p(G)$	SERIE F $C_nB(NC_2)_{3-n}$	SERIE F' $(C_2N)_nC_{3-n}$
$C_2N-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-40,9±0,4	+ 8,8±0,3	$\chi_D(G)=10,1n+41,5$	$\chi_D(G)=10,1n+11,3$
$C-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-32,4±1,3	+10,5±1,3	r=0,9980	r=0,9980
$C-B<^{NC_2}_{C}$	-21,0±1,1	+ 7,7±1,7	$\chi_p(G)=1,6n+10,3$	$\chi_p(G)=1,6n+5,4$
$C-B<^{C}_{C}$	-11,2±1,5	+ 4,3±1,7	r=0,8060	r=0,8060
			SERIE G $Cl_nB(NC_2)_{3-n}$	SERIE G' $(C_2N)_nBCl_{3-n}$
$C_2N-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-40,9±0,4	+ 8,8±1,7	$\chi_D(G)=8,8n+41,4$	$\chi_D(G)=-8,8n+67,8$
$Cl-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-50,2±0,2	+12,7±1,7	r=0,9920	r=0,9920
$Cl-B<^{Cl}_{NC_2}$	-61,0±1,2	+ 8,6±0,1	$\chi_p(G)=1,1n+10,8$	$\chi_p(G)=1,1n+7,5$
$Cl-B<^{Cl}_{Cl}$	-66,5	+ 6,5	r=0,5495	r=0,5495
			SERIE H $Br_nB(NC_2)_{3-n}$	SERIE H' $(C_2N)_nBBr_{3-n}$
$C_2N-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-40,9±0,4	+ 8,8±0,8	$\chi_D(G)=23,0n+42,8$	$\chi_D(G)=-23,0n+111,6$
$Br-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-68,7±0,6	+20,8±1,6	r=0,9980	r=0,9980
$Br-B<^{Br}_{NC_2}$	-88,8±0,7	+24,1±1,1	$\chi_p(G)=5,3n+11,8$	$\chi_p(G)=-5,3n+27,8$
$Br-B<^{Br}_{Br}$	-111,0±0,5	+25,5±0,9	r=0,9080	r=0,9080
			SERIE I $(C-O)_nB(NC_2)_{3-n}$	SERIE I' $(C_2N)_nB(OC)_{3-n}$
$C_2N-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-40, ±0,4	+ 8,8±0,3	$\chi_D(G)=-2,3n+41,3$	$\chi_D(G)=2,3n+31,5$
$C-O-B<^{NC_2}_{NC_2}$	-39,7±1,4	+ 7,7±2,7	r=0,9870	r=0,9870
$C-O-B<^{O-C}_{NC_2}$	-36,5±0,9	+10,6±1,7	$\chi_p(G)=-0,1n+8,8$	$\chi_p(G)=0,1n+8,6$
$C-O-B<^{O-C}_{O-C}$	-34,4±0,9	+ 7,7±0,2	r=0,0377	r=0,0377

TABLEAU XVII-d

GROUPEMENT (G)	$\chi_D(G)$	$\chi_p(G)$	SERIE J	SERIE J'
$C_C>B-N<^{H}_{H}$	-19,5±0,1	+3,4±01		
			SERIE K $C_nB(N(H)C)_{3-n}$	SERIE K' $(C(H)N)_nBC_{3-n}$
$C(H)N-B<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-43,0±0,5	+7,1±1,8	$\chi_D(G)=-10,7n+42,9$	$\chi_D(G)=10,7n+10,$
$C-B<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-32,5±0,4	+5,2±0,7	r=0,9989	r=0,9989
$C-B<^{C}_{N(H)C}$	-20,5±0,7	+0,5±0,5	$\chi_p(G)=-1,3n+6,2$	$\chi_p(G)=1,3n+2,3$
$C-B<^{C}_{C}$	-11,2±1,5	+4,3±1,7	r=0,6095	r=0,6095
			SERIE L $(CO)_nB(N(H)C)_{3-n}$	SERIE L' $(C(H)N)_nB(OC)_{3-n}$
$C(H)N-B<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-43,0±0,5	+7,1±1,8	$\chi_D(G)=-2,5n+42,8$	$\chi_D(G)=2,5n+35,3$
$C-O-B<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-38,9±0,7	+7,8±1,3	r=0,8942	r=0,8942
$C-O-B<^{O-C}_{N(H)C}$	-40,0±0,8	+9,4±1,5	$\chi_p(G)=0,3n+7,5$	$\chi_p(G)-0,3n+8,5$
$C-O-B<^{O-C}_{O-C}$	-34,4±0,9	+7,7±0,3	r=0,4464	r=0,4464
			SERIE N $Cl_nB(N(H)C)_{3-n}$	SERIE N' $(C(H)N)_nBCl_{3-n}$
$C(H)N-B<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-43,1±0,3	+7,1±1,7	$\chi_D(G)=+7,9n+43,1$	$\chi_D(G)=7,9n+66,8$
$Cl-B<^{N(H)C}_{N(H)C}$	-50,8±0,7	+6,7±1,4	r=0,9994	r=0,9994
$Cl-B<^{Cl}_{N(H)C}$	-59,4±0,5	+8,3±1,0	$\chi_p(G)=-0,02n+7,2$	$\chi_p(G)=+0,02n+7,1$
$Cl-B<^{Cl}_{Cl}$	-66,5±	+6,5±0,6	r=0,0320	r=0,0320

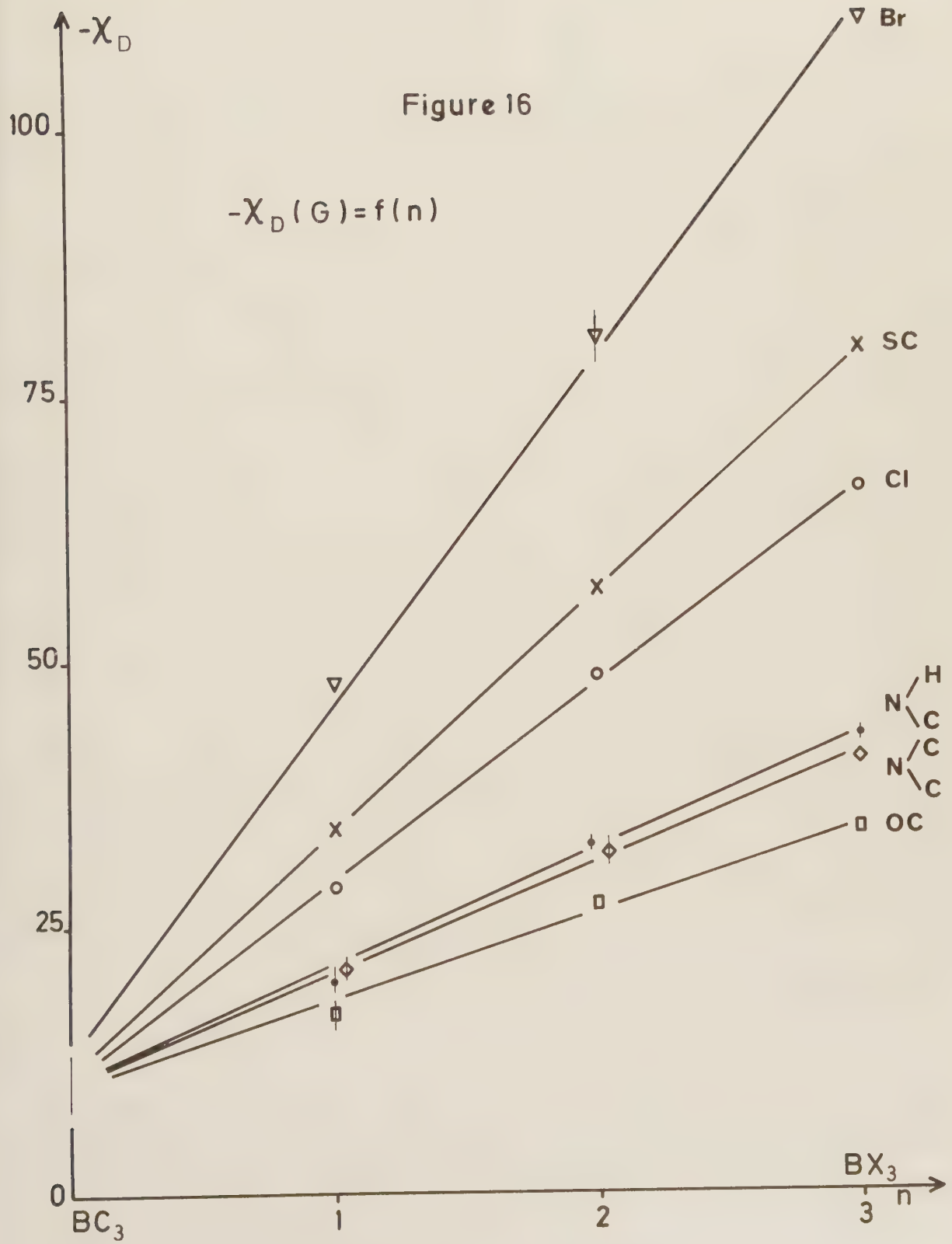


Figure 16

$-\chi_D(G) = f(n)$

Figure 17

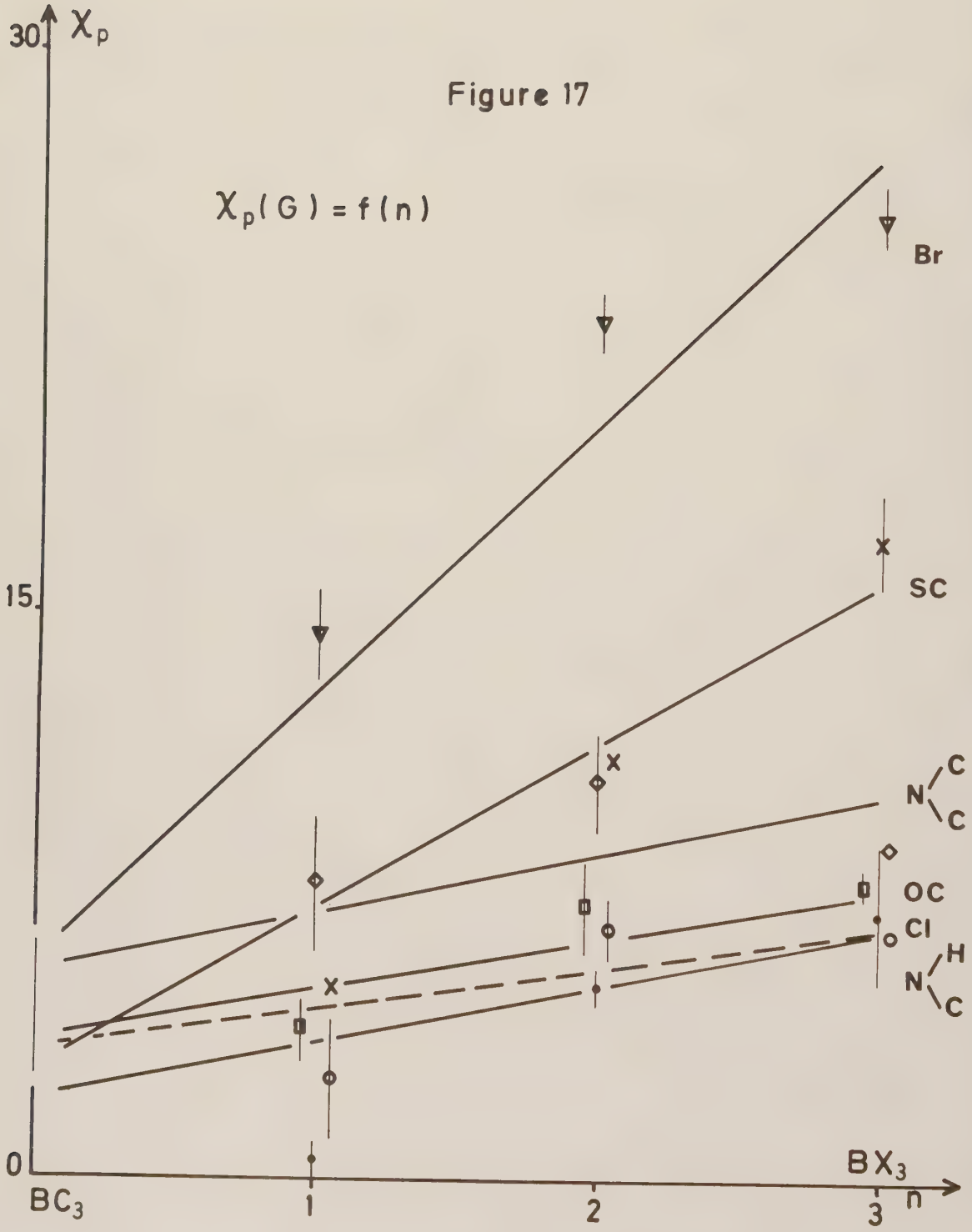


Figure 18

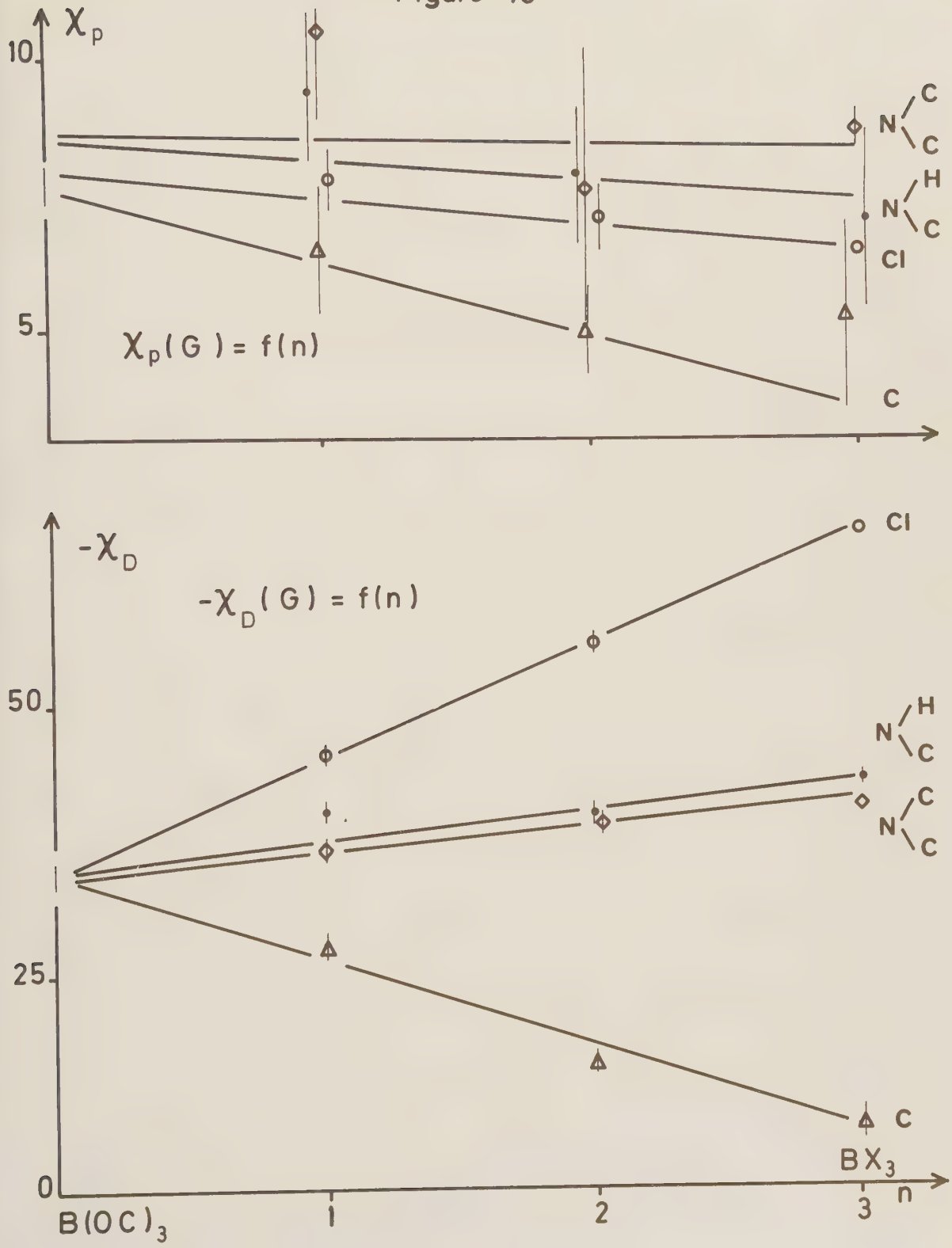

χ_p
10
5
$\chi_p(G) = f(n)$
N C C
N H C
Cl
C
$-\chi_D$
$-\chi_D(G) = f(n)$
50
25
0
Cl
N H C
N C C
C
BX_3
n
$B(OC)_3$
1
2
3

Figure 19

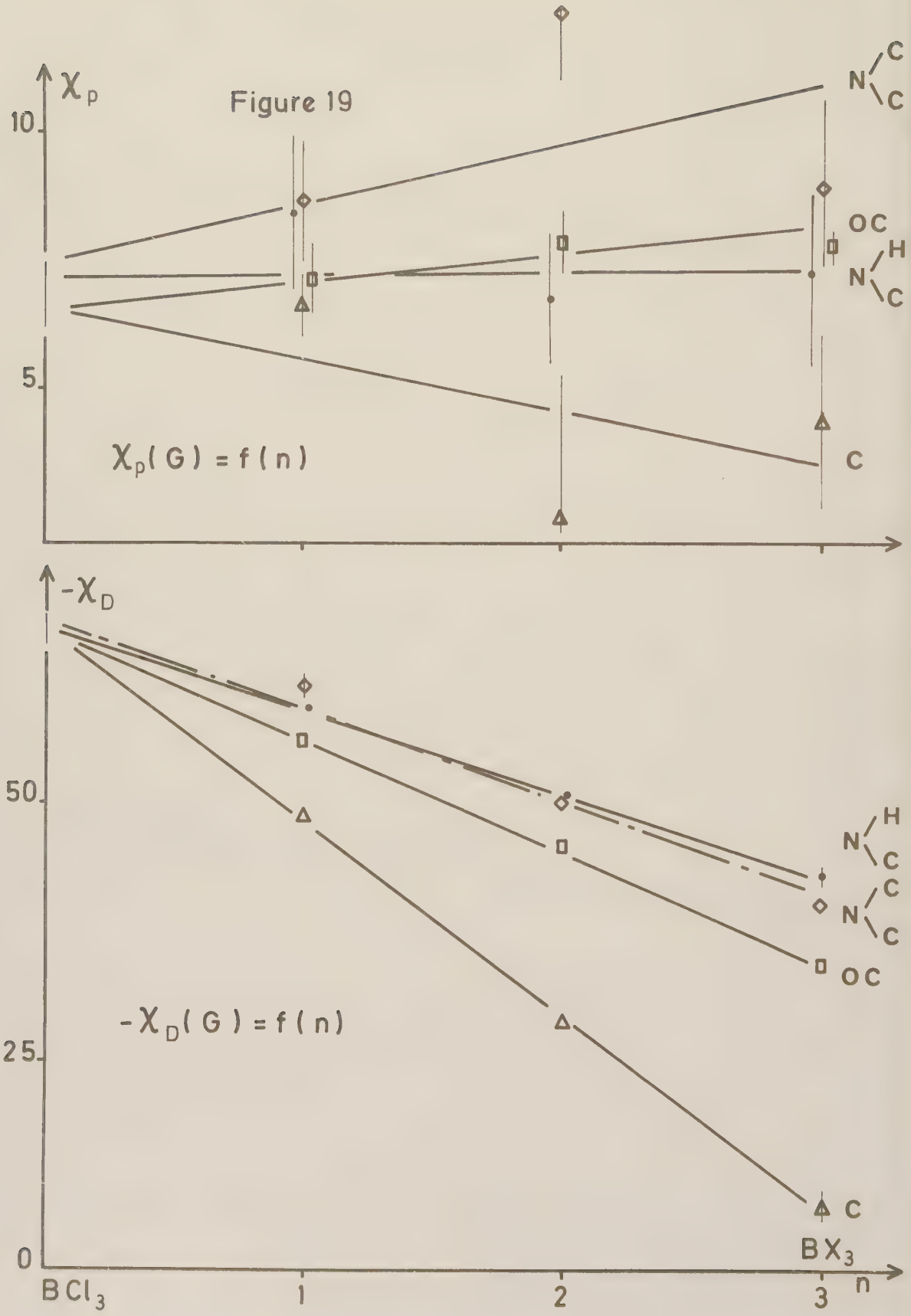

χ_p
10
5
$\chi_p(G) = f(n)$
N C C
OC
N H C
C
$-\chi_D$
50
25
0
$-\chi_D(G) = f(n)$
N H C
N C C
OC
C
BX_3
BCl_3
1
2
3
n

Figure 20

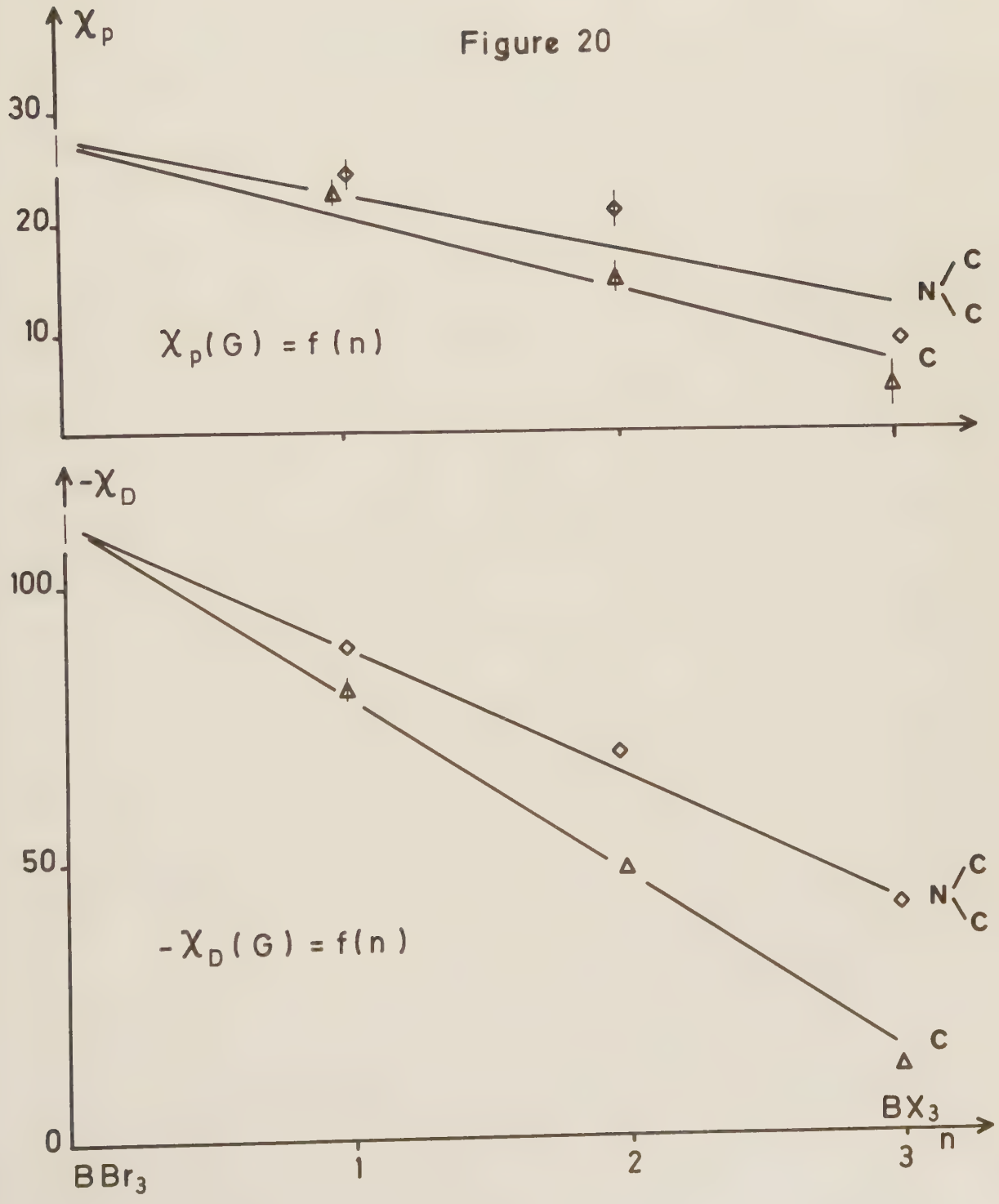

χ_p
30
20
10
$\chi_p(G) = f(n)$
N
C
C
C
$-\chi_D$
100
50
0
$-\chi_D(G) = f(n)$
N
C
C
C
BX_3
n
BBr_3
1
2
3

Figure 21

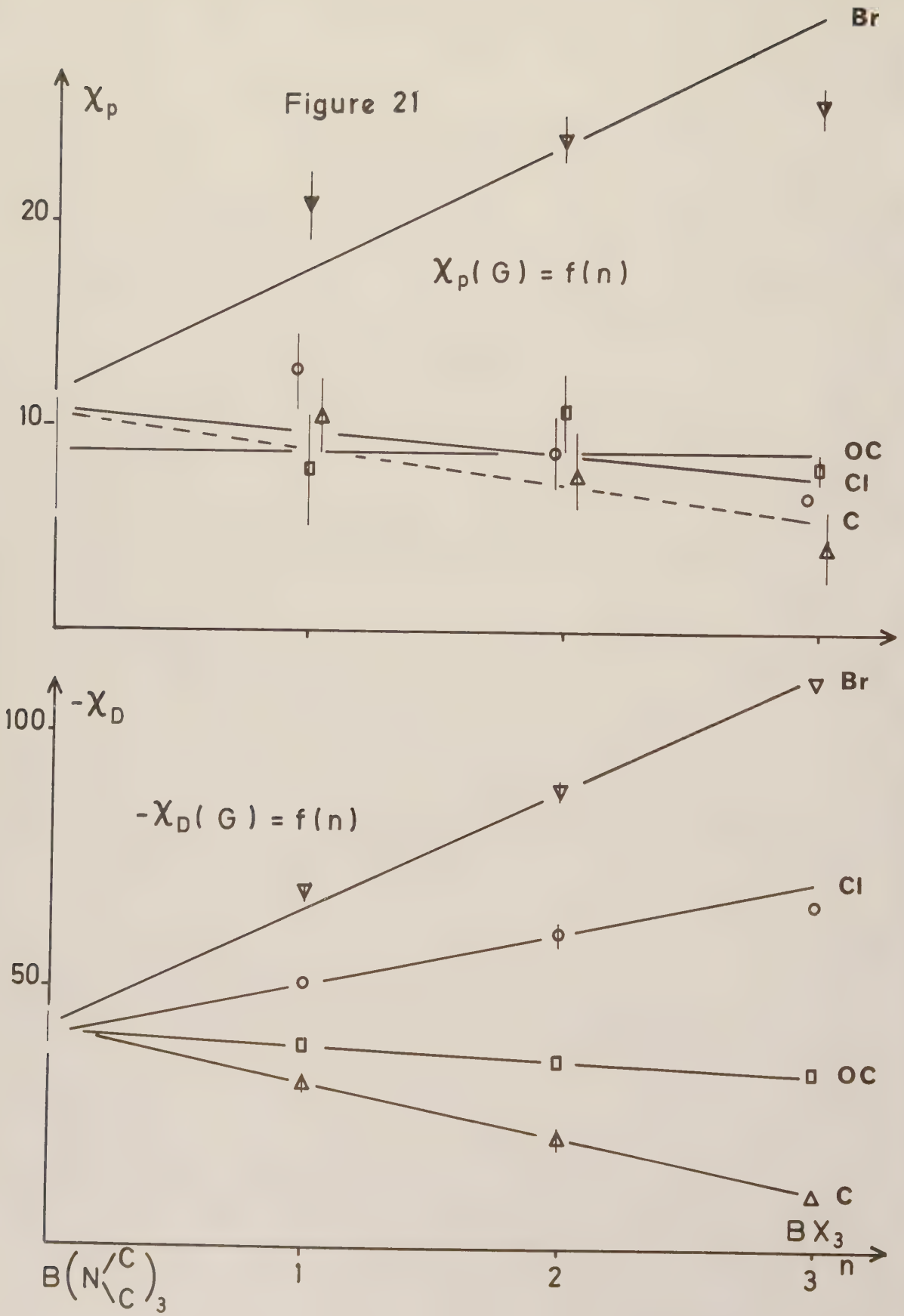
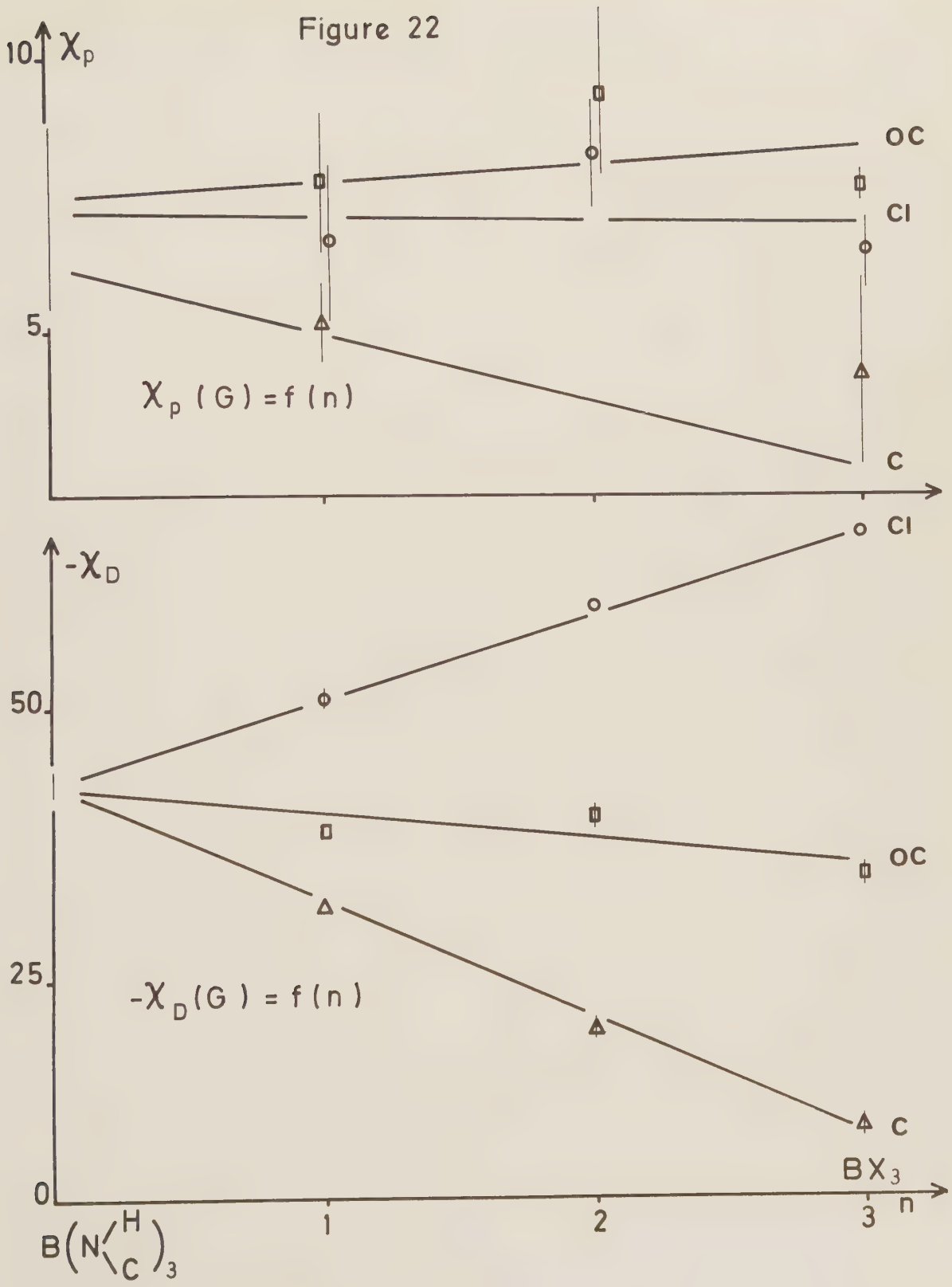

Br
χ_p
20
10
$\chi_p(G) = f(n)$
OC
Cl
C
$-\chi_D$
100
50
$-\chi_D(G) = f(n)$
Br
Cl
OC
C
BX_3
$B\left(N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\right)_3$
1
2
3
n

Figure 22


10
χ_p
OC
CI
5
χ_p (G) = f (n)
C
CI
$-\chi_D$
50
OC
25
$-\chi_D$(G) = f (n)
C
BX_3
0
n
1
2
3
$B(N\langle^{H}_{C})_3$

3ème PARTIE

LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES CYCLIQUES :

BORAZINES ET BOROXINES

Le caractère isoélectronique des couples atomiques (B,N) et (C,C) a amené de nombreux auteurs à la suite de WIBERG* à établir un parallèle étroit entre les composés azotés du bore et certains dérivés organiques. C'est dans cette optique que la liaison B-N dans un édifice $X_2B\text{-}NR_2$ est très souvent rapprochée de la liaison éthylénique C=C, le caractère multiple accordé à la liaison B-N résultant d'une rétrocoordination du doublet libre de l'azote au bore. Remarquons ici que la simple correspondance formelle entre les édifices atomiques (B,N) et (C,C) n'est pas univoque puisqu'aux deux schémas A doivent être associés les trois schémas B :

A B

Quoiqu'il en soit, la comparaison a été poursuivie et étendue aux systèmes cycliques. On a ainsi parlé à propos du

---

* cf. par exemple les références (103) (104) (105)

"borazine" $(HBNH)_3$ de véritable benzène minéral. Cette assimilation pose évidemment le problème du caractère aromatique du cycle borazinique lié à la présence d'un véritable système délocalisé. De très nombreux travaux * ont été effectués dans ce domaine mais les conclusions auxquelles ils conduisent sont souvent contradictoires.

La structure géométrique des borazines parait aujourd'hui bien établie : les atomes de bore et d'azote se disposent suivant un hexagone pratiquement plan (108). Le problème peut en définitive être schématisé sous la forme suivante :

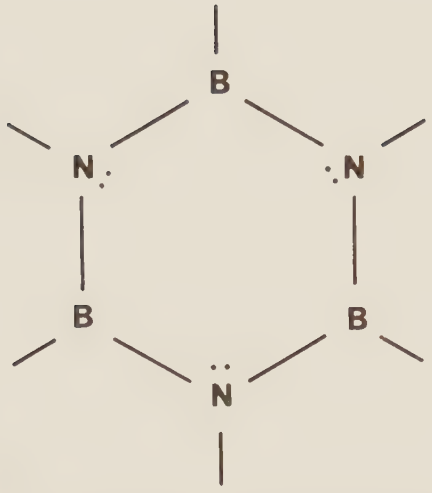
la structure des borazines doit-elle être représentée par la seule forme 1 (figure 23) ou doit-on envisager un état mésomère entre les formes 1 et 2 et, dans ce cas, quelle est la contribution des fonctions d'onde représentant les deux formes limites 1 et 2 à la fonction d'onde totale décrivant la molécule? Remarquons aussi que si les substituants extracycliques X possèdent des doublets normalement libres il est possible d'envisager la participation d'une troisième forme limite 3.

Un problème identique se pose, d'ailleurs à propos des cycles oxygénés du type boroxine $(XB-O)_3$ avec X=R ou RO.

Les propriétés d'origine magnétique constituent certainement des critères de choix pour établir la présence d'un système électronique délocalisé dans un édifice moléculaire. Cependant très peu de travaux ont été effectués dans cette voie. Nous retiendrons l'étude systématique des propriétés magnétooptiques, des borazines effectuée dans notre laboratoire (109) (110) (88) qui montre que, comme les dérivés benzèniques, les cycles boraziniques et boroxiniques sont le siège d'une exaltation spécifique du pouvoir rotatoire magnétique qui doit être considéré comme une preuve d'un certain caractère aromatique.

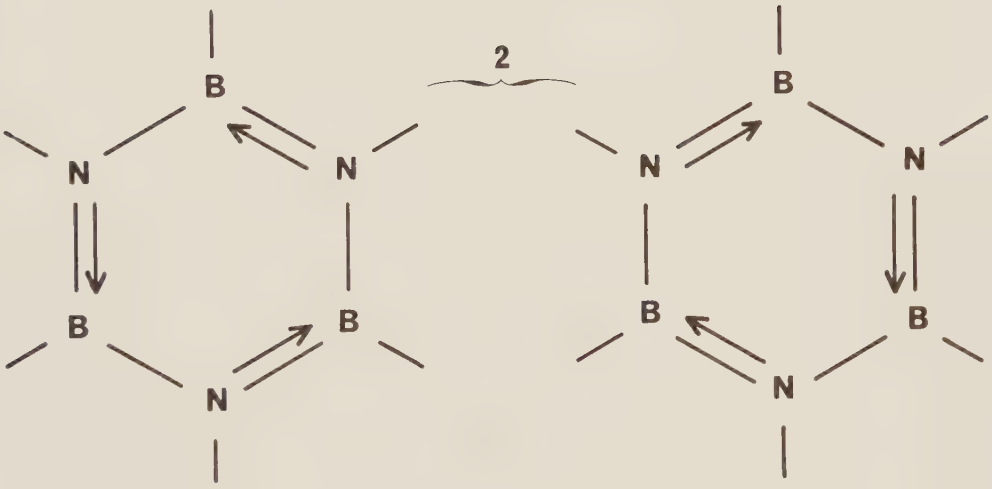
---

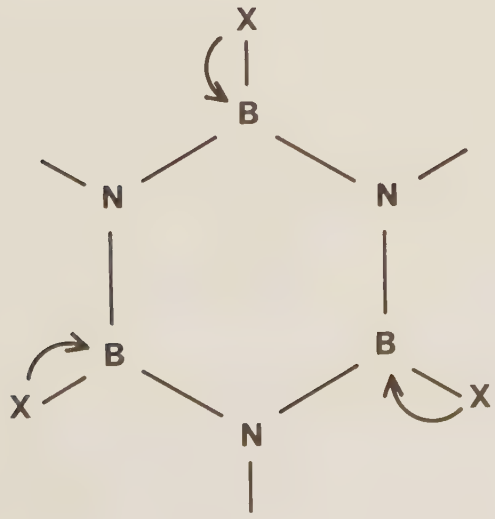
*Cf. par exemple les références (105) (106) (107)



1

Figure 23





3

C'est en définitive pour confirmer et pour tenter de préciser ce résultat que nous avons examiné systématiquement pour divers types de borazines les propriétés diamagnétiques et l'évolution des paramètres caractéristiques de la résonance magnétique nucléaire.

CHAPITRE I

DEFINITIONS ET GRANDEURS FONDAMENTALES

C'est peut-être dans les cas où elles sont en défaut que les règles d'additivité présentent le plus d'intérêt. Ce genre de situation est en effet toujours lié à un facteur structural exceptionnel. De très nombreux exemples peuvent illustrer cette affirmation dans le domaine de l'Effet Faraday où, en particulier, la présence d'un système d'électrons π délocalisés s'accompagne d'une forte exaltation spécifique du pouvoir rotatoire magnétique (111) (112). Le fait que les cycles du type borazine ou boroxine présentent un comportement similaire a été d'ailleurs considéré comme une preuve de leur caractère aromatique (109) (110) (88). Pour ce qui est du domaine qui nous intéresse plus particulièrement celui du diamagnétisme, il est bien connu* que les dérivés benzèniques se caractérisent également par une exaltation de cette

---

*cf. par exemple (113) (114) (115)

propriété. On peut dans ces conditions se demander ce qu'il en est des borazines et boroxines et rechercher si l'analogie de comportement existant entre ces cycles et le benzène du point de vue des propriétés magnétooptiques se poursuit pour les propriétés magnétiques.

La première grandeur que nous aurons à considérer sera donc la différence entre la susceptibilité moléculaire mesurée (χ_M) et une valeur ($\chi_{calc.}$) calculée dans l'hypothèse où toutes les liaisons présentes dans la molécule seraient localisées :

$$\Lambda = \chi_M - \chi_{calc.}$$

Pour le benzène par exemple χ_{calc} sera évalué à partir de la systématique de liaisons (92) suivant :

$$\chi_{calc.} = 6\chi(C\text{-}H) + 3\chi(C\text{-}C) + 3\chi(C{=}C) = -45,0$$

ce qui conduit, compte tenu de la susceptibilité expérimentale $\chi_M = -55$, (28) à

$$\Lambda \simeq -(55-45) \simeq -10$$

La susceptibilité expérimentale étant, en valeur absolue, supérieure à la valeur calculée, Λ constitue bien une exaltation de diamagnétisme qui, d'après son mode de calcul, doit être attribuée au phénomène de délocalisation des électrons π . Nous devons en effet considérer que les susceptibilités expérimentales et calculées sont des valeurs moyennes. En supposant connues les trois susceptibilités principales moléculaires : χ_x, χ_y et χ_z, (telles que les composantes χ_x et χ_y se situent dans le plan de la molécule cyclique et χ_z suivant l'axe perpendiculaire à ce plan) on a :

- pour le cycle réel $\chi_M = \frac{1}{3}(\chi_x + \chi_y + \chi_z)$

- et pour le cycle hypothétique $\chi_{calc} = \frac{1}{3} (\chi'_x + \chi'_y + \chi'_z)$

Si on admet que les électrons π, localisés ou non, dont la probabilité de présence dans le plan du cycle est très faible ne contribuent qu'à la composante χ_z (113), il vient :

$$\Lambda = \chi_M - \chi_{calc} = \frac{1}{3} (\chi_z - \chi'_z)$$

puisque le cycle réel et le cycle hypothétique présentent le même squelette σ.
Cette formule justifie le fait que divers auteurs, tel PACAULT (116), envisagent sous le nom d'exaltation la quantité $\Delta\chi = 3\Lambda = \chi_z - \chi'_z$ qui, comme nous le verrons plus loin, est plus directement comparable aux autres grandeurs d'origine magnétique. Quoiqu'il en soit elle montre que l'exaltation ($\Delta\chi$ ou Λ) n'est liée qu'à la composante χ_z, donc, par hypothèse, les modifications au cours du passage cycle réel → cycle hypothétique ne peuvent être imputées qu'à la délocalisation des électrons π.

On peut maintenant s'interroger sur les éventuels rapports existant entre cette exaltation de diamagnétisme $\Delta\chi$ et une grandeur souvent utilisée mais d'une façon plus ou moins convenable : l'anisotropie magnétique.

Expérimentalement on peut déterminer les trois susceptibilités magnétiques d'un cristal puis, en connaissant la position des molécules dans la maille cristalline, évaluer les susceptibilités principales χ_x, χ_y et χ_z moléculaires que nous avons déjà évoquées. L'anisotropie est alors définie par l'expression :

$$\Delta\chi_{exp} = \chi_z - \frac{\chi_x + \chi_y}{2}$$

Les quantités χ_x et χ_y qui, rappelons-le ne renferment aucune contribution des électrons π, sont le plus souvent voisines, ce qui revient à dire que la contribution des électrons σ est isotrope. On peut aller plus loin et admettre que la contribution de ces électrons à la composante χ_z est aussi égale à $\frac{\chi_x+\chi_y}{2}$ et que dans ces conditions la quantité $\chi_z - \frac{\chi_x+\chi_y}{2}$ représente la contribution globale de tous les électrons ¶.

On pourrait alors s'attendre à ce que les valeurs de l'anisotropie et celles de l'exaltation magnétiques soient pratiquement identiques. Elles ne diffèrent en effet que dans la mesure où l'une au moins des hypothèses faites à leur propos serait fausse, soit qu'intervienne dans l'anisotropie un terme qui représente l'effet dû à des électrons π qui seraient demeurés localisés (114), soit que la contribution des électrons σ eux mêmes soit anisotrope et favorise la composante χ_z (114), soit que, encore, cette différence provienne du fait que dans le calcul de l'exaltation de diamagnétisme $\Delta\chi$ la contribution de l'anisotropie du terme paramagnétique de VAN VLECK n'est pas prise en compte, alors qu'elle interviendrait dans l'anisotropie expérimentale (118) (119) (120).

Or en réalité les valeurs de $\Delta\chi$ et de l'anisotropie sont souvent différentes et assez éloignées pour qu'il semble difficile d'attribuer leur écart aux facteurs que nous venons d'envisager.
Ainsi pour le benzène lui-même $\Delta\chi = 3\Lambda = -30$ alors que l'anisotropie $\Delta\chi_{exp.}$ vaut environ -59,7 (117)

Quoiqu'il en soit nous retiendrons ici que l'anisotropie magnétique peut difficilement être évaluée à partir de l'exaltation de diamagnétisme. Il n'en est que plus intéressant de constater que cette exaltation peut au contraire être rapprochée favorablement de la susceptibilité de LONDON (χ_L) . Le benzène en effet se caractérise, comme nous l'avons vu, par une exaltation égale à -30 identique à la valeur récemment proposée pour χ_L soit -30 (14) (22) (119) (121)

Cet accord était théoriquement prévisible puisque, par définition, $\Delta\chi$ et χ_L représentent tous les deux la contribution des seuls électrons π délocalisés. Il n'en reste pas moins intéressant puisqu'il permet de substituer à un calcul théorique complexe une évaluation empirique simple, celle de $\Delta\chi$. Cet intérêt est encore accru par le fait que DAILEY et Coll., (22) ont montré que la valeur $\Delta\chi \simeq -30$ permet de rendre compte convenablement des constantes d'écran des noyaux d'hydrogène situés au voisinage du cycle benzènique.

Parmi les divers mécanismes responsables de l'effet d'écran en RMN, un des mieux connus est certainement celui qui se manifeste dans les composés benzéniques. Suivant l'image de POPLE, (20) la constante d'écran d'un noyau donné peut-être décomposée en une somme de termes représentant les contributions, d'une part,de courants induits locaux et, d'autre part,de la circulation des électrons délocalisés (courant de cycle). Si les premiers termes se prêtent difficilement à une estimation a priori, le dernier au contraire peut être évalué assez facilement par diverses méthodes dont nous allons préciser la nature. On admet que conformément aux lois de l'électromagnétisme classique le courant de cycle provoque l'apparition d'un champ secondaire. Le

noyau situé au voisinage du cycle sera donc soumis à un champ effectif résultant de la combinaison du champ externe et de ce champ secondaire. On verrait que pour un noyau situé dans le plan du cycle cette situation se traduit par une diminution de la constante d'écran ($\Delta\delta$) qui le caractérise.

Dans la méthode de POPLE (122) le courant de cycle est assimilé à un dipôle magnétique ponctuel situé au centre du cycle. Le champ résultant est dans ces conditions égal à :

$$H = \frac{e^2 a^2}{2mc^2 R^3} H_o$$

a étant le rayon du cercle circonscrit au cycle et R la distance du noyau envisagé au centre du cycle.

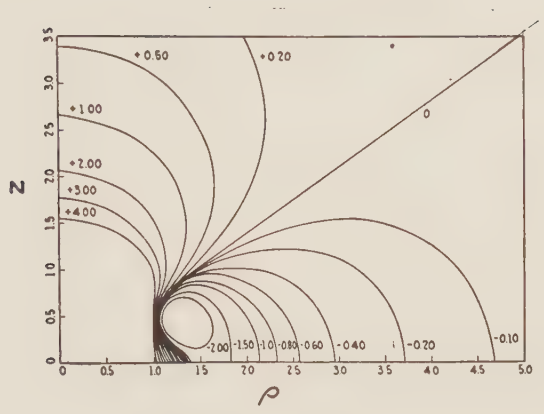
WAUGH et FESSENDEN (123) (124) puis JOHNSON et BOVEY (125) ont tout d'abord calculé le champ créé par une spire circulaire située dans le plan du cycle. Ils ont ensuite amélioré leur évaluation en envisageant deux spires parallèles situées de part et d'autre du cycle. Le champ créé par une spire est de la forme :

$$H = \frac{ne^2 H_o}{6 mc^2 a} \quad \frac{1}{(1 + \rho)^2 + z^2} \quad K + \frac{1-\rho^2-z^2}{(1-\rho)+z^2} \quad E$$

a = rayon du cycle
ρ et z = coordonnées (cylindriques)du noyau étudié ces coordonnées sont exprimées en unités de rayon du cycle.
K et E = intégrales elliptiques.

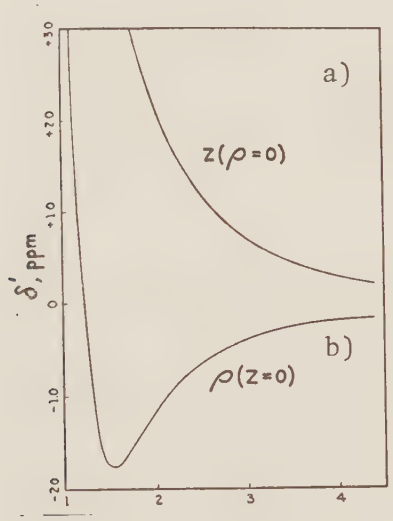
Dans le cas des deux spires parallèles l'expression analytique du champ H est très complexe ainsi que celle qui donne les modifications correspondantes de la constante d'écran. Il est préférable d'utiliser les abaques proposées par les auteurs (126) qui donnent directement les valeurs de la variation de la

Figure 24



Evolution du paramètre $\Delta\delta$ dans le plan axial perpendiculaire au plan du cycle - (ρ et z sont exprimés en unités de rayon de cycle benzénique)

Figure 25



Evolution du paramètre $\Delta\delta$

a) en fonction de la distance z suivant un axe perpendiculaire au plan du cycle et en son centre

b) en fonction de la distance ρ au centre du cycle et dans le plan du cycle

constante d'écran en fonction des coordonnées du noyau considéré par rapport au centre du cycle. Cette évolution se trouve représentée dans les figures 24 et 25.

On peut noter ici que la distance entre les deux spires qui intervient dans les calculs a été choisie de façon à ce que les déplacements calculés soient égaux aux valeurs observées. La valeur ainsi adoptée (d = 1,28Å)est identique à la distance séparant les maximums de probabilité de présence d'un électron p du carbone,calculés suivant les règles de SLATER (127)

Il existe enfin une dernière méthode d'origine théorique et proposée par Mc WEENY qui lie l'évolution de la constante d'écran à celle de la susceptibilité de LONDON soit (22) (23):

$$\Delta\delta = \chi_L \frac{1}{3cR^3} \mu$$

avec $\mu = 1 + \frac{9}{8}\frac{1}{R^2} + \frac{843}{128}\frac{1}{R^4} + \ldots\ldots$

remarquons que ces différentes méthodes se trouvent toutes en défaut au voisinage immédiat du cycle où les approximations qui leur ont donné naissance ne sont plus valables.

En définitive plusieurs méthodes d'ordre expérimental (mesure des susceptibilités et étude des spectres de RMN)et théorique s'offrent à nous pour vérifier si la quantité $\Delta\chi$, comme la quantité χ_L ,est capable de fournir une bonne description des principales propriétés magnétiques, imputables aux électrons π délocalisés le long du cycle borazinique. Dans l'affirmative,on disposerait ainsi de preuves supplémentaires du"caractère aromatique"de

ces cycles dans la mesure où l'on admet que celui-ci est lié à l'existence d'un système ¶ délocalisé susceptible de donner naissance, sous l'action d'un champ extérieur, à un courant de cycle. Il devrait être également possible d'évaluer l'importance de ce caractère.

TABLEAU XVIII

N°	Composés	χ_M Ce travail	χ_M Litt.	Groupement cyclique	χ
96	$(HBNH)_3$		-49,6	(A) $\left[-\underset{H}{\overset{|}{B}}-\underset{H}{\overset{|}{N}}-\right]_3$	-49,6
97	$(HBNCH_3)_3$	-78,5	-78,6	(B) $\left[-\underset{H}{\overset{|}{B}}-\underset{C}{\overset{|}{N}}-\right]_3$	-40,4
98	$(HBNC_2H_5)_3$	-113,3			-40,8
99	$(HBNC_4H_9)_3$	-181,8			-41,0
				Moyenne.....	-40,7
100	$(CH_3BNCH_3)_3$	-118,6	-119,0	(C) $\left[-\underset{C}{\overset{|}{B}}-\underset{C}{\overset{|}{N}}-\right]_3$	-42,5
101	$(CH_3BNC_4H_9)_3$	-222,5			-43,4
102	$(C_2H_5BNCH_3)_3$	—	-146		—
103	$(C_2H_5BNC_2H_5)_3$	-188,1			-43,2
104	$(C_4H_9BNCH_3)_3$	-221,9			-42,8
				Moyenne.....	-42,9
105	$(C_4H_9BNH)_3$	-191,7		(D $\left[-\underset{C}{\overset{|}{B}}-\underset{H}{\overset{|}{N}}-\right]_3$	-50,9
106	$(C_5H_{11}BNH)_3$	-225,3			-50,2
107	$(C_6H_{13}BNH)_3$	-260,7			-51,4
				Moyenne.....	-50,8
108	$(ClBNH)_3$	-108,6		(E) $\left[-\underset{Cl}{\overset{|}{B}}-\underset{H}{\overset{|}{N}}-\right]_3$	-108,6
109	$(ClBNC_2H_5)$	-173,5		(F) $\left[-\underset{Cl}{\overset{|}{B}}-\underset{C}{\overset{|}{N}}-\right]_3$	-101,0
110	$(ClBNC_4H_9)_3$	-240,3			-99,5
				Moyenne.....	-100,2
111	$(BrBNC_2H_5)_3$	-197,7		(G) $\left[-\underset{Br}{\overset{|}{B}}-\underset{C}{\overset{|}{N}}-\right]_3$	-124,5
112	$(BrBNC_4H_9)_3$	-264,0			-123,1
				Moyenne.....	-123,7
113	$(FBNC_2H_5)_3$	-133,6		(H) $\left[-\underset{F}{\overset{|}{B}}-\underset{C}{\overset{|}{N}}-\right]_3$	-61,0
114	$(CH_3OBNC_2H_5)_3$	-171		(I) $\left[-\underset{\underset{C}{|}}{\overset{|}{\underset{O}{B}}}-\underset{C}{\overset{|}{N}}-\right]_3$	-61,3
115	$(C_4H_9OBNC_2H_5)_3$	-275,0			-61,7
				Moyenne.....	-61,5

CHAPITRE 2

LES BORAZINES : SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE EXALTATION DE DIAMAGNETISME, SUSCEPTIBILITE DE LONDON ET ANISOTROPIE.

Les divers types de borazines examinés sont :

- les B- ou (et) N-alcoylborazines :
  $(RB\text{-}NH)_3$, $(HB\text{-}NR)_3$ et $(RB\text{-}NR')_3$

- les B-halogénoborazines :
  $(XB\text{-}NH)_3$ et $(XB\text{-}NR)_3$ avec X = F, Cl et Br

- les B-alcoxyborazines : $(ROB\text{-}NR')_3$
  (R et R' sont des restes alcoyliques linéaires).

Nous avons rassemblé dans le tableau XVIII les valeurs de la susceptibilité moléculaire χ_M déduite de nos propres mesures ainsi que celles qui sont mentionnées dans la littérature (106), l'accord entre les deux séries de valeurs étant excellent dans tous les cas où la comparaison est possible. On note également que la contribution des groupements $-CH_2$ obtenue par différence entre les modules de deux termes successifs est pratiquement constante et très voisine de la valeur habituelle (-11,4). Dans ces conditions, les groupements alcoyliques extracycliques fixés sur le bore ou sur l'azote ayant un comportement normal on peut penser qu'il est légitime de considérer uniquement les grou-

pements cycliques figurant dans la partie droite du tableau XVIII. Leurs modules sont évalués en soustrayant de la susceptibilité moléculaire les contributions propres aux restes alcoyliques :

CH_3 = -12,75	C_2H_5 = -24,15	C_3H_7 = -35,55
C_4H_9 = -46,95	C_5H_{11} = -58,35	C_6H_{13} = -69,75

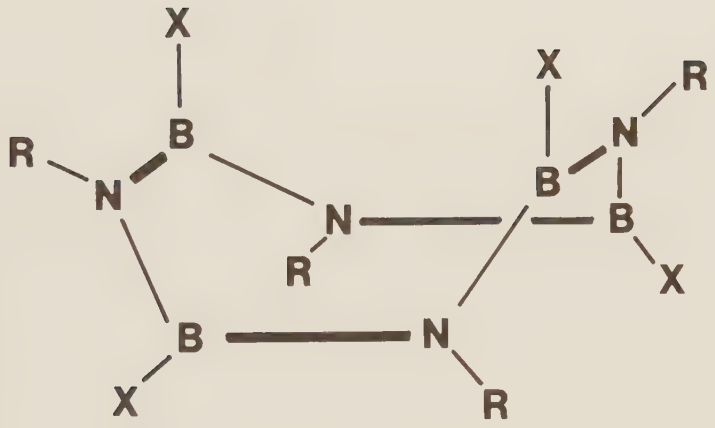
Les valeurs ainsi obtenues nous amènent à faire certaines remarques préliminaires sur les effets liés aux substitutions dans les motifs (A), (B), (C), (D), (E) et (F) :

- une substitution donnée effectuée sur le bore ou sur l'azote se traduit pratiquement par la même variation de susceptibilité quelle que soit la nature des atomes ou groupements fixés sur l'autre atome du cycle (N ou B). C'est ainsi que la substitution de trois liaisons N-H par trois liaisons N-C (c'est-à-dire le passage du groupement A au groupement B, de D à C et de E à F) se traduit par une diminution du diamagnétisme égale à 8,5 $\pm$ 0,5.

- le remplacement de trois liaisons B-H par trois liaisons B-C (passage de A à D et de B à C) s'accompagne d'une augmentation du diamagnétisme égale à 1,4 $\pm$ 0,2.

- on observe également des augmentations constantes quand trois liaisons B-H ou B-C sont remplacées par trois liaisons B-Cl (passage de D à E et de C à F; passage de A à E et de B à F) soit respectivement 57,8 et 59,2.

Remarquons immédiatement que ceci laisse présumer que les propriétés diamagnétiques du cycle sont peu sensibles aux substitutions. Ces effets diffèrent légèrement de ceux qu'on observe dans les composés acycliques.



ℓ_{B-N} = 1,456 Å et 1,402 Å (91)

Figure 26

L'impossibilité où nous avons été d'obtenir les composés $(FB\text{-}NH)_3$, $(BrB\text{-}NH)_3$ et $(ROB\text{-}NH)_3$ dans un état de pureté suffisant pour obtenir des valeurs significatives de leur aimentation moléculaire ne nous permet pas d'étendre cette comparaison aux cas des groupements G, H et I.

Pour analyser ces résultats de façon plus poussée nous pouvons tenter d'évaluer l'exaltation du diamagnétisme

$$\Delta\chi = 3\ (\chi_M - \chi_{calc})$$

la difficulté réside dans l'évaluation du terme χ_{calc}, c'est-à-dire dans le choix d'un cycle hypothétique convenable. Par analogie avec le modèle utilisé dans le cas du benzène nous devons envisager un cycle dans lequel les liaisons bore-azote localisées seraient alternativement simples et doubles. A la différence de ce qui se passe pour le benzène l'étude des composés acycliques du type $X_nB(NR_2)_{3-n}$ ne nous a cependant pas conduit à une nette différenciation de ces deux types extrêmes de liaison bore-azote. On ne saurait donc utiliser valablement la systématique de liaisons proposée au terme de la 2ème Partie de ce travail pour évaluer la contribution du cycle hypothétique à liaisons localisées. Nous disposons fort heureusement d'un cycle réel répondant à cette définition. Il s'agit du composé $(ClB\text{-}N_tC_4H_9)_4$ qui ne présente aucune exaltation de pouvoir rotatoire magnétique (110), ce qui compte tenu des résultats structuraux obtenus par ailleurs (91) et en particulier de la présence de deux liaisons bore-azote de longueurs différentes (figure 26) semble bien indiquer que nous sommes en présence d'un système à liaisons bore-azote localisées alternativement simples et doubles. Le spectre de R.M.N. des protons ne fait apparaître qu'un pic unique (δ = -1,48 ppm)*, ce qui confirme l'absence d'anisotropie magnétique dans ce cycle.

*ce travail

Compte tenu de la contribution des restes tertio-butyles, on obtient à partir de la susceptibilité de ce cycle octogonal (χ_M = -312)

$$\chi_{calc}(F) = \frac{3}{4}\,\chi(C1B - NC)_4 = -93$$

d'où pour le motif (F)

$$\Delta\chi(F) = -3\ (100,2 - 93,0) = -21,6$$

Pour étendre cette estimation aux divers autres cycles nous utiliserons les effets liés aux substitutions que nous avons mis en évidence précédemment. Ceci ne constitue qu'une approximation justifiée par le fait que l'effet d'une substitution donnée, effectuée sur un des atomes (B ou N) constituant le cycle, est pratiquement insensible à la nature des substituants portés par l'autre atome (N ou B) du cycle. Cette façon de procéder conduit par ailleurs à des résultats parfaitement cohérents avec les données théoriques et avec les résultats issus de l'analyse des spectres de R.M.N. comme nous le verrons plus loin. Il n'en serait pas de même si nous utilisions les valeurs issues de l'étude des composés acycliques; on obtiendrait ainsi des exaltations $\Delta\chi$ absolument incomparables(en grandeur et, dans certains cas en signe) avec les autres données. Remarquons cependant que ce procédé ne peut pas être utilisé dans le cas des cycles G, H et I pour lesquels nous n'avons pu préciser les effets de substitution. Les résultats obtenus pour les autres types de borazines sont rassemblés dans le tableau XIX. Ils nous amènent à formuler les remarques suivantes :

1°) les cycles A, B, C, D, E et F présentent des exaltations sensiblement égales ($\Delta\chi \simeq -22,5 \pm 1,5$) compte tenu de l'imprécision de nos évaluations

TABLEAU XIX

GROUPEMENT CYCLIQUE	A	B	C	D	E	F
χ_{exp}	-49,6	-40,7	-42,3	-50,8	-108,6	-100,2
χ_{calc}	-42	-34	-35	-43	-101	- 93
$\Delta\chi=3(\chi_{exp}-\chi_{calc})$	-23	-21	-21	-24	- 24	- 21

2°) contrairement aux suggestions faites par différents auteurs (128) l'exaltation n'est pas maximale pour le borazine lui-même (A) et, par ailleurs, la présence d'atomes de chlore au voisinage du cycle (E) et (F) ne se traduit pas par un affaiblissement sensible de cette exaltation.

3°) En ce qui concerne le cycle (E) la valeur de l'exaltation ($\Delta\chi \simeq -24$) est très voisine de celle de l'anisotropie expérimentale ($\simeq -20$) (128). Cet accord constitue sans doute une justification de notre mode de calcul mais il n'en demeure pas moins étonnant si on considère que ces deux grandeurs n'ont pas exactement la même signification et que, dans le benzène, on observe une différence notable : $\Delta\chi = -30$ et $\Delta\chi_{exp} = -59,7$

4°) Les valeurs de $\Delta\chi$ que nous sommes amenés à attribuer aux cycles A, B et C sont plus faibles que celles ($\simeq -35$) proposées par WATANABE et coll. (106). Ces auteurs envisagent cependant une grandeur identique à l'exaltation, $\Delta\chi$, en dépit d'une appellation différente erronée (anisotropie). Cet écart trouve son origine dans le choix des termes de référence. Celui adopté par ces auteurs a d'ailleurs été déjà critiqué (129). Il fait en particulier appel à des modules atomiques dont l'emploi ne permet pas de tenir compte du caractère spécifique des liaisons B-N.

5°) Nous accordons au cycle $(HB\text{-}NH)_3$ une susceptibilité calculée ($\chi_{calc} = -42$) très voisine de celle du benzène (-45). Ce qui est en accord avec le caractère isoélectronique de ces deux molécules et le faible caractère ionique partiel des liaisons B-N de type σ. (130)

Il nous reste maintenant à examiner le cas des cycles G, H et I auxquels nous n'avons pas pu appliquer le mode d'analyse général.

Pour ce qui est du cycle bromé, nous pouvons noter que par comparaison avec le cycle chloré (F), la substitution de trois liaisons B-Br par trois liaisons B-Cl se traduit par une diminution du diamagnétisme égale à 24 c'est-à-dire pratiquement identique à l'effet lié à la même substitution dans les composés acycliques (≃ 25). On pourrait donc penser que le cycle G présente des propriétés magnétiques et, en particulier, une exaltation voisine de celles du cycle F.

Compte tenu du caractère évolutif manifesté par les modules χ(B-F) (131) et χ(B-OC)* dans les composés acycliques il est plus malaisé et sans doute aussi moins légitime d'étendre ce mode de comparaison aux cycles fluorés et alcoxylés. Nous noterons cependant, à titre indicatif, que la substitution de trois liaisons B-Cl par trois liaisons B-F ou par trois liaisons B-OC, c'est-à-dire le passage du cycle F au cycle H ou I, s'accompagne d'une diminution de diamagnétisme voisine dans les deux cas de 40. Les mêmes substitutions effectuées sur les composés acycliques provoquent des dépréciations plus faibles :

$$3\chi(B\text{-}Cl) - 3\chi(B\text{-}F)^{**} = -60 - 3(-9\pm1) = -33\pm3$$

$$3\chi(B\text{-}Cl) - 3\chi(B\text{-}OC) = -60 - 3(-9\pm1) = -33\pm3$$

Il semblerait donc que les cycles fluorés et alcoxylés présentent, comparativement aux cycles chlorés une dépréciation de diamagnétisme. Cet effet traduit certainement une diminution de l'exaltation, mais peut-être, également une modification des modules des

---

* ce travail : 2ème partie

** χB-F = -9±1 (132)

liaisons B-F et B-OC extracycliques. Cette modification qui serait en rapport avec une évolution du caractère π de ces liaisons ne peut être évaluée ici.

Toutefois, si nous admettons que, au moins en première approximation, ces liaisons conservent dans les borazines les mêmes modules que dans les composés acycliques, il vient :

$$\chi_{calc}(FB\text{-}NC)_3 = \chi_{calc}(ClB\text{-}NC)_3 - 3\chi B\text{-}Cl + 3\chi B\text{-}F = -(60\pm3)$$

d'où $\Delta\chi(FB\text{-}NC)_3 = -3\left(61,0 - (60\pm3)\right) \simeq 0$

et $\chi_{calc}(COB\text{-}NC)_3 = \chi_{calc}(ClB\text{-}NC)_3 - 3\chi B\text{-}Cl + 3\chi B\text{-}OC = -(60\pm3)$

d'où $\Delta\chi(COB\text{-}NC)_3 = -3\left(61,5 - (60\pm3)\right) \simeq 0$

Il faudrait donc admettre que les cycles H et I ne présentent aucune exaltation de diamagnétisme. Une telle conclusion est exagérée comme on pouvait d'ailleurs le prévoir d'après la nature des hypothèses simplificatrices qui nous y ont amenés. L'étude des résultats issus des spectres de R.M.N., nous permettra d'obtenir une meilleure caractérisation des propriétés magnétiques des cycles fluorés et alcoxylés. Nous verrons cependant qu'elle conduit à des résultats qualitativement semblables à ceux que nous venons d'obtenir.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction l'exaltation de diamagnétisme, obtenue en appliquant notre mode d'analyse des propriétés magnétiques au benzène, est très proche de la susceptibilité théorique de LONDON, ces deux quantités étant au contraire trés inférieures, en valeur absolue, à l'anisotropie expérimentale.

Pour procéder à une comparaison analogue dans le cas des

borazines nous calculerons la susceptibilité de LONDON (χ_L) en utilisant le formalisme de Mc WEENY (23) sous la forme simplifiée (106) convenable pour les composés de symétrie D_{3h} soit (134)

$$\chi_L = -K\Omega^2 p\{\beta'\} = -K' r4p\{\beta'\}$$

r désignant la distance B-N, p l'indice de liaison π et β' l'intégrale d'échange. Cette formule est d'ailleurs généralement utilisée sous forme relative :

$$(\chi_L)_x \; / \; (\chi_L)_o = \frac{(r^4 p\beta')_x}{(r^4 p\beta')_o}$$

l'indice zéro se rapportant à un cycle de référence.

Nous avons donc rapproché dans le tableau XX les valeurs de ce rapport calculées à partir des paramètres obtenus au cours de l'étude théorique des borazines (130) de celles du rapport des exaltations précédemment déterminées et figurant dans le tableau XIX, le cycle E étant pris comme terme de référence.

D'une façon générale, l'accord entre les deux séries est bon. Ceci peut être considéré comme une nouvelle justification de notre mode d'évaluation et vient confirmer le rôle essentiel joué par les électrons π délocalisés dans l'exaltation de diamagnétisme. Nous soulignerons enfin que, comme le laissait prévoir l'analyse superficielle des résultats expérimentaux, χ_L et $\Delta\chi$ semblent conserver des valeurs constantes dans les borazines A, B, C, D, E, F et certainement G.

On peut maintenant se demander dans quelle mesure ces quantités (X_L et $\Delta\chi$) contribuent à l'anisotropie moléculaire ($\Delta\chi_{exp}$) nous avons déjà constaté que pour le chloroborazine E l'exaltation $\Delta\chi$ et par voie de conséquence la susceptibilité de LONDON χ_L diffèrent peu de l'anisotropie expérimentale $\Delta\chi_{exp}$. Si nous admettons

TABLEAU XX

GROUPEMENT CYCLIQUE	A	B	D	E
r	1,44	1,42	1,39	1,41
p	0,470	0,538	0,514	0,489
β	0,74	0,77	0,81	0,82
$(\chi_L)_x/(\chi_L)_o$	0,95	1,05	0,97	1,00
$(\Delta\chi)_x/(\Delta\chi)_o$	0,96	0,92	1,00	1,00

que la relation

$$(\chi_L)_x \;/\; (\chi_L)_{C_6H_6} = (\Delta\chi_{exp})_x \;/\; (\Delta\chi_{exp})_{C_6H_6}$$

approximativement vérifiée pour les carbures aromatiques est applicable aux borazines, nous devons conclure que pour tous les borazines dont les paramètres théoriques sont connus (tableau XX) l'anisotropie serait essentiellement due aux électrons π délocalisés. Dans le cas du benzène, cette contribution ne constitue au contraire qu'une contribution (50 à 60 %) de l'anisotropie totale. Compte tenu des hypothèses simplificatrices utilisées dans nos évaluations, ce résultat n'a certainement qu'une valeur indicative.

CHAPITRE 3

LES BORAZINES : SPECTROSCOPIE DE R.M.N.

CONSTANTE D'ECRAN ET SUSCEPTIBILITE DE LONDON.

L'analyse des spectres de résonnance magnétique des noyaux ^1H est, comme nous l'avons vu, susceptible de mettre en évidence l'action exercée par un système d'électrons délocalisés sur les noyaux voisins.

Pour obtenir une nouvelle estimation de l'importance d'un tel système dans la structure des borazines nous avons choisi d'établir une comparaison entre les cycles $(XBNY)_3$ et leurs homologues acycliques $X_nB(NY_2)_{3-n}$. Les élements de cette comparaison sont réunis dans ces tableaux XXI et XXII. Les valeurs des paramètres y figurant résultent de nos propres déterminations où sont empruntées à la littérature. Elles correspondent toutes à des conditions expérimentales identiques et sont directement comparables les unes aux autres.

Il apparaît immédiatement que tous les borazines se caractérisent, par rapport à leurs homologues acycliques, par une diminution $\Delta\delta$ des constantes d'écran de leurs différents noyaux ^1H. Nous avons adopté comme termes de référence les composés du type $XB(NY_2)_2$ de préférence au type X_2BNY_2 car ces premiers, d'une part, sont seuls à présenter des exemples accessibles dans la majorité des séries envisagées, d'autre part l'atome de bore y possède un environnement très voisin de celui qu'il a dans les cycles

TABLEAU XXI

COMPOSE	δ_{N-H}	δ_{N-CH_3} / δ_{N-C-CH_3}	δ_{N-CH_2}	δ_{B-H}	δ_{B-CH_3} / δ_{B-C-CH_3}	δ_{B-CH_2-}	Ref.
$(BH)_3$	-5,48	-	-	-4,50	-	-	(133)
$(BCH_3)_3$	-	-3,07		-4,45	-	-	(*)
	-	-3,04	-	-4,48	-	-	(134)
$(BC_2H_5)_3$	-	-1,15	-3,28	-4,48	-	-	(*)
$(BNCH_3)_3$	-	-2,88	-	-	-0,45	-	(*)
	-	-2,86	-	-	-0,46	-	(135)
$(BNC_2H_5)_3$	-	-1,03	-3,41	-	-0,50	-	(*)
	-	-	-	-	-0,45	-	(135)
$(C_5BNCH_3)_3$	-	-2,92	-	-	-1,00	-1,00	(135) (136)
$(C_5BNC_2H_5)_3$	-	-1,03	-3,60	-	-0,91	-0,91	(*)
$(BNH)_3$	-	-	-	-	-0,25	-	(135)
$(C_5BNH)_3$	-	-	-	-	-0,96	-0,81	(135)
$(C_9BNH)_3$	-5,40	-	-	-	-	-	(*)
$(C_{11}BNH)_3$	-5,42	-	-	-	-	-	(*)
$(CNH)_3$	-5,32	-	-	-	-	-	(*)
	-5,36	-	-	-	-	-	(134)
$(CNCH_3)_3$	-	-3,14	-	-	-	-	(*)
$(CNC_2H_5)_3$	-	-1,17	-3,63	-	-	-	(*)
$(SiBNCH_3)_3$	-	-3,30	-	-	-	-	(*)
$(SiBNC_2H_5)_3$	-	-1,20	-3,88	-	-	-	(*)
$(PNCH_3)_3$	-	-2,67	-	-	-	-	(*)
$(PNC_2H_5)_3$	-	-1,13	-3,25	-	-	-	(*)
$(AsOBNCH_3)_3$	-	-2,75	-	-	-	-	(*)
$(AsOBNC_2H_5)_3$	-	-1,05	-3,22	-	-	-	(*)

(*) Ce travail

TABLEAU XXII

COMPOSE	$\delta_{N-\underline{H}}$	$\delta_{N-C\underline{H}_3}$ $\delta_{N-C-C\underline{H}_3}$	$\delta_{N-C\underline{H}_2-}$	$\delta_{B-\underline{H}}$	$\delta_{B-C\underline{H}_3}$ $\delta_{B-C-C\underline{H}_3}$	$\delta_{B-C\underline{H}_2-}$	R
$HB(N(CH_3)_2)_2$	-	-2,64	-	-2,60	-	-	(
$HB(N(C_2H_5)_2)_2$	-	-0,81	-2,80	-2,65	-	-	(
$CH_3B(N(CH_3)_2)_2$	-	-2,65	-	-	-0,12	-	(13
$C_2H_5B(N(CH_3)_2)_2$	-	-2,65	-	-	-0,85	-0,68	(13
$(CH_3)_2BN(CH_3)_2$	-	-2,75	-	-	-0,25	-	(13
$(C_2H_5)_2BN(CH_3)_2$	-	-2,75	-	-	-0,82	-0,78	(13
$CH_3B(NH(CH_3))_2$	-	-2,52	-	-	0,00	-	(*
$C_2H_5B(NH(CH_3))_2$	{-3,10 -	{-2,55 -2,51	- -	- -	{-0,88 -0,86	{-0,68 -0,65	(* (13
$Cl(NH_tC_4H_9)_2$	-2,82	-	-	-	-	-	(*
$ClB(N(CH_3)_2)_2$	-	-2,78	-	-	-	-	(*
$Cl_2BN(CH_3)_2$	-	-2,99	-	-	-	-	(*
$ClB(N(C_2H_5)_2)_2$	-	-1,01	-3,02	-	-	-	(*
$Cl_2BN(C_2H_5)_2$	-	-1,15	-3,27	-	-	-	(*
$BrB(N(CH_3)_2)_2$	-	-2,79	-	-	-	-	(*
$BrB(N(C_2H_5)_2)_2$	-	-1,10	-3,17	-	-	-	(*
$Br_2BN(CH_3)_2$	-	-3,05	-	-	-	-	(*
$Br_2BN(C_2H_5)_2$	-	-1,21	-3,52	-	-	-	(*
$FB(N(CH_3)_2)_2$	-	-2,55	-	-	-	-	(*
$FB(N(C_2H_5)_2)_2$	-	-1,05	-2,96	-	-	-	(*
$C_2H_5OB(N(CH_3)_2)_2$	-	-2,53	-	-	-	-	(*
$CH_3OB(N(C_2H_5)_2)_2$	-	-1,00	-2,88	-	-	-	(*

(*) Ce travail

TABLEAU XXIII

	$(XBNC_2H_5)_3$		$(XBNCH_3)_3$	
X	$\Delta\delta$ $NC\underline{H}_2CH_3$	$\Delta\delta$ $NCH_2C\underline{H}_3$	$\Delta\delta$ $N\text{-}C\underline{H}_3$	
H (B)	-0,48	-0,34	-0,44	
R (C)	-0,56	-0,04	-0,27	$\Delta\delta$moyen =
Cl (F)	-0,61	-0,16	-0,36	$-0,36\pm0,10$
Br (G)	-0,71	-0,10	-0,51	
F (H)	-0,29	-0,08	-0,12	
OR (I)	-0,34	-0,05	-0,22	

Les effets observés pour les protons situés au voisinage des atomes de bore sont très voisins de :

$$-1,9 \text{ ppm } (B\text{-}H),\ -0,3 \text{ ppm } (B\text{-}C\underline{H}_3 \text{ et } B\text{-}C\underline{H}_2\text{-})$$

dans les cycles de types A, B, C et D. On verrait de même que pour les noyaux N-$\underline{H}$ dans les cycles A,D et E la variation de constante d'écran est sensiblement égale à -2,4 ppm
Il semble donc que pour ces cinq types de cycles les modifications de constantes d'écran ($\Delta\delta$) des noyaux voisins du bore ne sont pratiquement pas affectées par la nature du cycle. Ces effets sont au contraire sous la dépendance trés nette de la distance séparant les noyaux considérés du centre du cycle.

Des constatations analogues peuvent être faites à propos de noyaux $C\underline{H}_2$ et $C\underline{H}_3$ situés au voisinage de l'azote. Compte tenu de la simplicité de leurs spectres de résonance, toujours analysables au premier ordre, nous nous attarderons sur leur cas. Les valeurs $\Delta\delta$ qui les caractérisent dans les cycles B, C, F, G, H et I sont réunies dans le tableau XXIII.

Il apparaît trés nettement que l'effet observé est toujours maximum pour les noyaux situés le plus prés du cycle qui, de ce fait, semble bien devoir être tenu pour responsable du phénomène. Pour ces noyaux N-$C\underline{H}_2$ et N-$\underline{C}H_3$ les quantités $\Delta\delta$ évoluent relativement peu dans les cycles B, C, F et même G où elles demeurent égale en moyenne à respectivement 0,6 ± 0,1 et 0,4 ± 0,1 ppm. Les cycles H et I semblent devoir se situer un peu à part en présentant des effets plus faibles.

En définitive les résultats fournis par la spectrographie de R.M.N. sont qualitativement en accord avec les conclusions de l'étude du diamagnétisme.

En effet en rapprochant les cycles A, B, C, D, E, F et G, on peut être tenté d'assigner à ces comportements une origine commune liée à la présence d'un système π délocalisé le long du cycle. Cette hypothèse serait,par ailleurs,cohérente avec le fait que le facteur important du phénomène semble être la distance séparant le noyau examiné du centre du cycle. Dans cette hypothèse,enfin,nous devons admettre, au vu de l'évolution des constantes d'écran que le phénomène de délocalisation est moins important dans les cycles H et I que dans les autres types de cycles.

Pour donner à notre hypothèse un fondement plus solide nous pouvons enfin rechercher dans quelle mesure elle est en accord avec les prévisions théoriques que l'on peut formuler à propos des constantes d'écran des noyaux situés au voisinage du cycle borazinique. Les résultats obtenus par les méthodes de POPLE, WAUGHT et FESSENDEN, JOHNSON et BOVEY sont réunis sans le tableau XXIV où nous avons indiqué les variations des constantes d'écran ($\Delta\delta$) observées et calculées suivant ces trois méthodes, pour les cycles A, B, C, D, E, F, G.

L'application des abaques de JOHNSON et BOVEY (126) au cas des borazines demande quelques explications : cette généralisation de résultats obtenus pour des dérivés benzèniques n'est en effet justifiée que si d'une part la distance des deux spires (cf.p.71) est peu différente de 1,30 Å et si d'autre part le périmètre du cycle borazinique est peu différent de celui du cycle benzènique. Ces deux conditions sont sensiblement satisfaites. En effet :

- sans même faire intervenir les calculs de structure électronique il est évident que l'état réel de la liaison B-N des borazines est intermédiaire entre B^{0}-N^{0} et B^{-1}-N^{+1} ; la distance d calculée en appliquant la relation de SLATER est alors comprise entre 1,37 et 1,44 Å et donc assez peu différente de la valeur utilisée pour le benzène;

- en fait,la longueur de la liaison B-N dans les borazines étudiés étant certainement comprise entre 1,39 et 1,43 Å (137)

TABLEAU XXIV

CYCLES (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G)

Noyau	Δδ (p.p.m.) Observé	Pople	Calculé W. et F.	J. et B.
B-H	-1,9 ±0,1	-1,6	-2,3	-1,4
N-H	-2,4 ±0,1	-2,0	-3,1	-1,6
B-CH_3	-0,36±0,10	-0,7*	-0,9*	-0,7*
N-CH_3		-0,7**	-0,5**	-0,5**

*noyau 'H situé dans le plan du cycle.
**noyau 'H situé dans le plan axial perpendiculaire au cycle.

TABLEAU XXV

DEPLACEMENT DONNE PAR LA FORMULE MC. WEENY

Noyaux	Type de cycle	Δδ Observé	Δδ Calculé Position bloquée	Libre rotation
B-H	(A) (B)	-1,9 ±0,1	-0,7	-
N-H	(A) (D) (E)	-2,4 ±0,1	-0,8	-
B-CH_3	(C) (D)	-0,36±0,10	-0,31	-0,36
N-CH_3	(B) (C) (F) (G)		-0,31	-0,36
N-CH_3	(H), (I) $(ROBNCH_3)_3$	-0,22		
	$(FBNCH_3)_3$	-0,12		

(138) (139) et la liaison C-C du benzène mesurant 1,39 Å (140) les périmètres des deux types de cycles sont sensiblement égaux.

On peut d'autre part admettre au moins en première approximation que les champs créés par les courants de cycle présentent des topographies extrêmement voisines dans les borazines et dans le benzène.

On constate, à l'examen du tableau XXIV que d'une manière générale les quatre jeux de valeurs sont du même ordre de grandeur, il semble donc que nous puissions légitimement attribuer l'effet expérimentalement observé à la présence d'un courant de cycle. Il n'en reste pas moins que des divergences apparaissent, plus particulièrement marquées pour les protons B-H et N-H. A leur propos, il faut également souligner l'importance de l'effet expérimental ($\Delta\delta$ = -2,4 ppm) nettement supérieur à la moyenne des valeurs calculées. La situation est à ce point de vue, inversée dans le cas des protons méthyliques ou méthyléniques ce qui permet de penser que l'écart $\Delta\delta$ entre valeurs expérimentales et calculées n'est pas lié au choix des termes de référence. Il pourrait être imputable dans le cas des noyaux B-H et N-H aux effets locaux (141) plus particulièrement aux charges effectives portées par les atomes de bore et d'azote et également au fait que les approximations impliquées dans les méthodes de calcul perdent de leur validité au voisinage immédiat du cycle. En ce qui concerne les noyaux B-CH_3 et N-CH_3 qui d'après la remarque précédente seraient moins sensibles aux effets locaux et donc plus propices à l'estimation des effets liés au système délocalisé, l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées de $\Delta\delta$ pourrait trouver son origine dans le fait que les 3 méthodes de calcul supposent implicitement que le "courant de cycle" est dû à une complète délocalisation des trois doublets électroniques portés par les atomes d'azote. Les valeurs ainsi calculées ($\Delta\delta \simeq$ -0,6 ppm) représenteraient alors une limite supérieure de l'effet exercé.

Une meilleure estimation est obtenue en utilisant la formule de Mc WEENY (23) liant l'évolution de $\Delta\delta$ à celle de la susceptibilité de LONDON χ_L

Soit $$\Delta\delta = \chi_L \frac{1}{3\pi R^3} \mu$$

avec $$\mu = 1 + \frac{9}{8}\frac{1}{R^2} + \frac{843}{128}\frac{1}{R^4} \quad \ldots\ldots$$

Les résultats obtenus en appliquant cette formule aux cas des borazines A, B, C, D, E, F, G pour lesquels nous avons légitimement le droit de croire que la susceptibilité de LONDON est voisine de -22,5 sont réunis dans le tableau XXV. La quantité R a été évaluée à partir des valeurs suivantes :

$a = 1,4$ Å, $\ell_{N-H} = 1,00$ Å (137), $\ell_{B-H} = 1,20$ Å (137)

$\ell_{N-C} = 1,48$ Å (137), $\ell_{C-H} = 1,08$ Å (142), $\ell_{B-C} = 1,53$ Å (143)

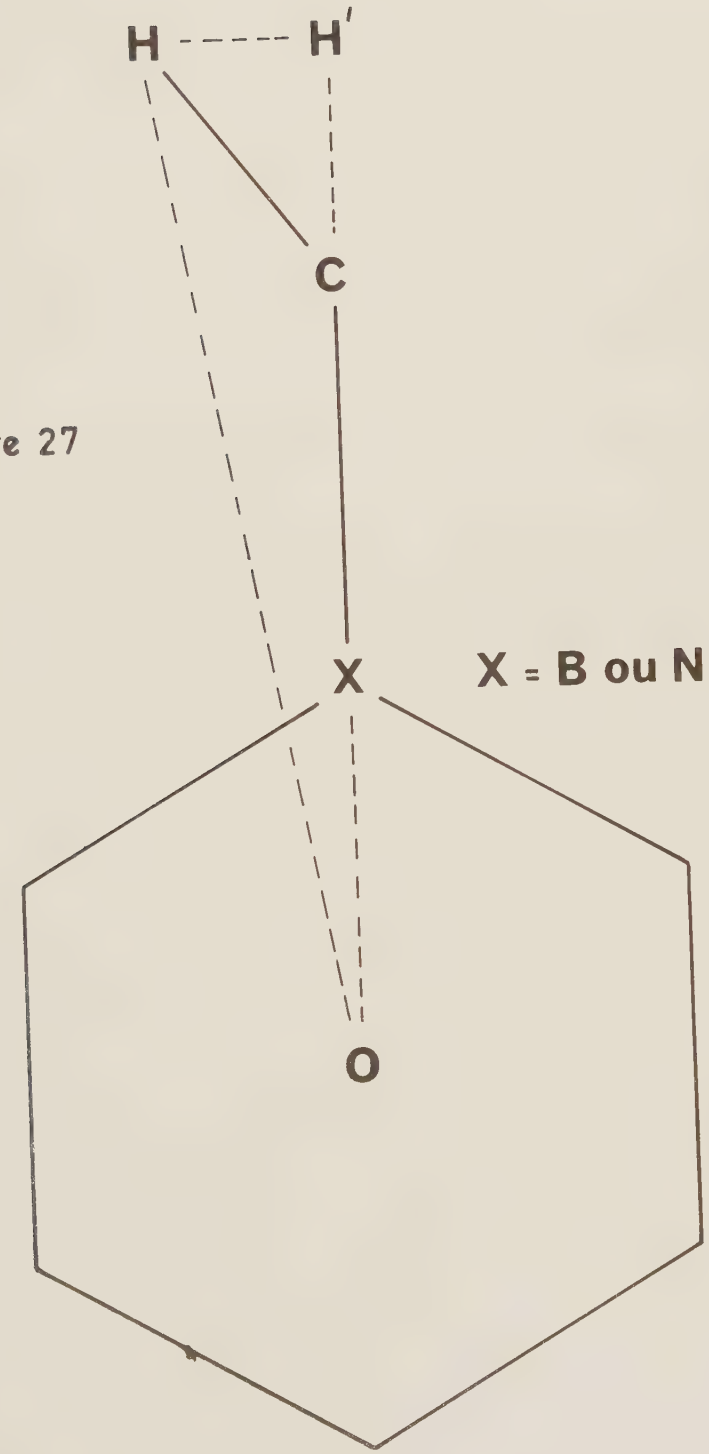
$\hat{NCH} = 108°$ (144), $\hat{BCH} = 108°$ (145)

En ce qui concerne les protons méthyliques, R et par suite $\Delta\delta$ peuvent prendre 2 valeurs extrêmes suivant que l'on admet qu'il y a libre rotation du groupement méthyle ou non. Dans le cas ou le groupement méthyle est bloqué, R correspond bien à la distance OH (figure 27) séparant le proton du centre du cycle, dans le cas de libre rotation on doit considérer une position moyenne H' pour les 3 protons.

Pour les protons B-CH_3 et N-CH_3, les valeurs obtenues (-0,31 et -0,36) sont très voisines des valeurs expérimentales (-0,36 ± 0,10) (et l'accord est d'autant plus satisfaisant qu'on se place dans l'hypothèse de libre rotation).

En ce qui concerne les protons B-H et N-H, l'accord est nettement moins bon. L'écart est trop important (>I ppm) pour être attribué en totalité aux effets locaux, on peut penser qu'il traduit également une certaine insuffisance du mode d'estimation utilisé au voisinage immédiat du cycle.

Figure 27



Pour les cycles H et I, en l'absence de détermination précise de $\Delta\chi$, il ne nous a pas paru souhaitable de proposer une valeur calculée de $\Delta\delta$.

Pour ce qui est des composés N-méthylés nous nous bornerons à rappeler que dans ces 2 types de cycle les protons N-$C\underline{H}_3$ se caractérisent par des constantes d'écran relativement faibles ce qui pourrait être en relation avec une diminution sensible de l'anisotropie, donc, de la susceptibilité de LONDON propre à ces combinaisons.

On peut enfin songer à utiliser la formule de Mc WEENY pour évaluer la susceptibilité de LONDON χ_L des cycles H et I, qu'en l'absence des paramètres théoriques nécessaires, nous n'avons pas pu calculer directement. En considérant les noyaux N-$C\underline{H}_3$ caractérisés par des valeurs de $\Delta\delta$ égales à -0,12 ppm dans le composé $(FBNC\underline{H}_3)_3$ et à -0,22 ppm dans $(CH_3OBNC\underline{H}_3)_3$, on obtient pour la susceptibilité de LONDON

$$\chi_L(H) = -8,5$$

$$\chi_L(I) = -15,6$$

valeurs notablement plus faibles que celles que l'on peut attribuer aux autres types de borazines examinés et qui sont voisines de -22,5.

L'introduction d'atomes de fluor ou de groupements alcoxyliques au voisinage immédiat du cycle borazinique diminue donc considérablement le caractère aromatique.

L'examen des valeurs expérimentales des susceptibilités magnétiques caractérisant les cycles H et I nous avait d'ailleurs amené à formuler une conclusion qualitativement semblable. Une évaluation grossière nous avait conduit à admettre que l'exaltation de diamagnétisme était dans ces deux cas voisines de zéro.

Cette conclusion dont le caractère exagéré ne nous avait pas échappé peut être maintenant précisée mais ne se trouve pas fondamentalement remise en question. Si nous admettons que pour les cycles H et I, l'anisotropie est essentiellement due aux électrons π délocalisés, les exaltations $\Delta\chi$ peuvent être identifiées aux susceptibilités de LONDON :

$$\Delta\chi(H) \simeq -8,5 \qquad \text{et } \Delta\chi(I) \simeq -15,6$$

Il faut donc admettre (cf. page 78) que dans les borazines H et I les susceptibilités des liaisons B-F et B-OC sont assez notablement différentes de celles des composés acycliques homologues.

O O

Nous retiendrons, en définitive, que parmi les divers types de borazine examinés, notre étude permet de penser que tous les borazines sont le siège d'une délocalisation des électrons π et que l'importance de ce phénomène reste très comparable aussi longtemps qu'on n'introduit pas au voisinage du cycle soit des atomes de fluor soit des groupements alcoxyliques. Dans ces deux derniers cas, en effet, on observerait une diminution très sensible du "caractère aromatique".

Nous soulignerons encore que ces conclusions se fondent sur deux critères expérimentaux distincts, l'exaltation de diamagnétisme et l'évolution des constantes d'écran en spectroscopie de R.M.N., mais conduisant ici à des résultats cohérents non seulement entre eux mais aussi avec ceux déduits de l'évolution d'une grandeur évaluée à partir de paramètres théoriques: la susceptibilité de LONDON.

On pourrait pour conclure ce chapitre se demander si ces conclusions sont en accord avec celles obtenues à partir d'autres techniques, notamment avec celles issues de l'effet Faraday

Cette comparaison est peut-être fallacieuse car, à l'heure actuelle, rien ne permet de penser que les réponses fournies par diverses molécules "aromatiques" à des sollicitations différentes soient cohérentes, il est même bien connu que les échelles d'aromaticité proposées à partir de divers phénomènes physiques ou chimiques ne présentent le plus souvent qu'une très faible concordance (115). (112).

D'une façon très générale on observe que tous les borazines présentent une forte exaltation de pouvoir rotatoire magnétique (109) (110) (98) qui, compte tenu de son mode de calcul, est tout à fait similaire de l'effet observé en diamagnétisme et traduirait, pour l'essentiel, une délocalisation électronique le long du cycle. Il est délicat de procéder à une comparaison terme à terme car le degré de confiance qu'on peut accorder aux valeurs de l'exaltation d'Effet Faraday et à celles de l'exaltation de diamagnétisme ne sont certainement pas toujours identiques. Quoiqu'il en soit nous noterons que, dans les deux cas, le borazine ne bénéficie pas d'une situation particulière et que les substitutions effectuées sur ce composé ne provoquent pas systématiquement une dépréciation des effets observés. Bien au contraire ce sont les cycles chlorés qui tendraient à présenter les plus fortes valeurs des exaltations alors que les plus faibles seraient atteintes dans les deux cas par les cycles fluorés. La discordance la plus apparente concerne les B-alcoxyborazines qui du point de vue de l'Effet Faraday présentent un comportement très voisin de celui des hexaalcoylborazines alors que nos propres résultats tendent à les rapprocher au contraire des fluoroborazines. Aucune raison d'origine structurale ne nous parait devoir fournir une explication convenable à cet état de chose qui nous parait illustrer la remarque faite plus haut concernant les différences de réponse d'une molécule donnée à des sollicitations différentes.

CHAPITRE 4

LES BOROXINES

Il nous a semblé intéressant de poursuivre l'étude des combinaisons cycliques "insaturées" formées par le bore, en envisageant le cas des cycles oxygénés du type boroxine $(XB\text{-}O)_3$ qui, de par la présence des doublets libres des atomes d'oxygène, sont susceptibles de donner lieu à un phénomène de délocalisation semblable à celui des borazines.

Parmi ces boroxines on distingue suivant la nature des restes liés aux bore, soit les B-trialcoylboroxines (X=R) qui sont les anhydrides trimères des acides monoalcoylboriques $RB(OH)_2$, soit les B- trialcoxyboroxines (X=OR) ou esters métaboriques.

Il semble que les premiers aient fait l'objet d'études plus nombreuses que les seconds dont l'existence même n'a été définitivement établie qu'assez récemment (146). D'une façon générale ces cycles oxygénés ont d'ailleurs suscité un plus faible intérêt que leurs homologues azotés. Quoiqu'il en soit leur structure semble bien établie : il s'agit de molécules trimères (147) (148), cycliques (145) le premier atome des groupements X se situant dans le plan du cycle ou tout au moins à son voisinage immédiat.

Il existe déjà plusieurs présomptions de la présence d'un système π délocalisé le long du cycle boroxinique. Nous retiendrons en particulier l'existence d'une exaltation du pouvoir rotatoire magnétique (88) qui, tout en étant significative, est cependant

beaucoup moins marquée que celle qu'on observe pour les borazines. Notre étude des propriétés d'origine magnétique étant d'ailleurs entièrement calquée sur celle des borazines nous lui donnerons un développement plus sommaire.

Les résultats des mesures de susceptibilité magnétique sont consignées dans le tableau XXVI. Nous avons indiqué successivement les valeurs expérimentales du module moléculaire χ_M et les valeurs attribuables aux groupements cycliques qui en sont directement déduites. La littérature nous offre peu de points de comparaison. Des deux seules valeurs existant à notre connaissance

$$\chi_M = -78{,}75 \quad \text{pour} \quad (CH_3B\text{-}O)_3 \qquad (149)$$

$$\text{et} \quad \chi_M = -128{,}8 \quad \text{pour} \quad (C_2H_5OB\text{-}O)_3 \qquad (93)$$

la seconde présente un excellent accord avec nos propres résultats tandis que la première est inférieure à celle que nous proposons. Celle-ci (-81,7) n'est ,d'ailleurs ,elle même pas absolument cohérente avec les modules des termes plus lourds. Cette légère anomalie de comportement n'est pas trés étonnante pour un dérivé méthylique. Sa faible importance ne saurait d'ailleurs pas affecter la validité des modules moyens que nous adoptons pour caractériser les deux types de cycles.

Il apparait ainsi que la susceptibilité du cycle (B') est légèrement inférieure à celle du cycle (A'). Le passage d'un cycle à l'autre se réduit formellement à la substitution de trois liaisons (B-C) par trois motifs (B-OC) ce qui, compte tenu des susceptibilités imputables à ces diverses liaisons dans les composés acycliques, devrait se traduire par une augmentation du diamagnétisme et non par une diminution comme nous l'observons en réalité.

TABLEAU XXVI

N°	Composés	χ_M Ce travail	χ_M Litt.	Groupement cyclique	χ
116	$(CH_3BO)_3$	-81,7	-78,7	(A') $\left[- \underset{\underset{C}{\vert}}{B} - O\right]_3$	(-43,5)
117	$(C_2H_5BO)_3$	-120,4	-128,8		-48,0
118	$(C_4H_9BO)_3$	-188,6			-47,8
119	$(C_6H_{13}BO)_3$	-158,9			-49,7
				Moyenne.....	-48,5
120	$(CH_3OBO)_3$			(B') $\left[- \underset{\underset{C}{\vert}}{\overset{\overset{\vert}{O}}{B}} - O\right]_3$	-54,0
121	$(C_2H_5OBO)_3$				-57,0
				Moyenne.....	-55,5

Cette situation ressemble à celle des alcoxyborazines. Il apparait aussi une fois encore que les groupements alcoxyliques introduisent des perturbations notables dans les propriétés magnétiques.

L'évaluation de l'exaltation de diamagnétisme, $\Delta\chi = 3(\chi_M - \chi_{calc})$ se heurte ici à une difficulté majeure. Nous ne disposons d'aucun exemple de cycle présentant des liaisons bore-oxygène localisées et alternativement simples et doubles. Tout ce que nous pouvons faire en l'état actuel des choses est d'évaluer χ_{calc} à partir des modules obtenus pour les composés acycliques présentant le plus d'analogies formelles avec les boroxines. Pour les cycles (A') nous avons utilisé les anhydrides dialcoylboriques $R_2B\text{-}O\text{-}BR_2$ dans lesquels il est établi que la liaison B-O présente un certain caractère multiple (150). On obtient :

$$\chi_{calc}\ (A') = 3\ \chi\ (\overset{C}{C}\!>\!B\text{-}O\text{-}B\!<\!\overset{C}{C}) - 9\ \chi\ (B\text{-}C)$$

$$= -\ 44{,}2$$

et $\Delta\chi = -3\ (48-44) = -12$

ces valeurs amènent à formuler deux remarques :

- la susceptibilité χ_{calc} présente des valeurs voisines dans trois des types de cycles que nous avons envisagés ;
- 44 pour les boroxines, - 42 pour les alcoyl- et chloroborazines, - 45 pour le benzène ;
- l'exaltation $\Delta\chi$ caractérisant le cycle boroxinique est pratiquement égale à la moitié de celle qui caractérise les alcoyl, chloro et bromo-borazines

En ce qui concerne le cycle B' une valeur de χ_{calc} peut être proposée à partir de χ_{calc} (A') en utilisant les effets liés à la substitution de trois liaisons (B-C) par trois (B-OC).

Il en résulterait que

$$\chi_{calc}\ (B') = -\ 63{,}8$$

ce qui conduirait à une valeur positive de $\Delta\chi$. Ce résultat est extrêmement étonnant. Il ne saurait avoir aucune valeur quantitative et nous indique que le choix des termes de référence est certainement mauvais. Dans une optique qualitative il peut cependant avoir une certaine signification en traduisant une importante dépréciation du magnétisme moléculaire.

Nous avons vu précédemment que pour les borazines aussi bien que pour le benzène l'exaltation de diamagnétisme $\Delta\chi$ est très proche de la susceptibilité théorique de LONDON χ_L qui représente la contribution des seuls électrons π délocalisés. Pour étendre les observations aux borazines nous devons évaluer χ_L à l'aide de la formule de Mc WEENY

$$\chi_L = - K' r^4 p\beta'$$

r désignant la distance B-O est pris égal à 1,363 Å (145)
p indice de liaison et β' intégrale d'échange sont respectivement égaux à 0,489 et 0,820β(130). Sous forme relative nous écrirons

$$\frac{(\chi_L)_x}{(\chi_L)_o} = \frac{(r^4 p\beta')_x}{(r^4 p\beta')_o}$$

l'indice x se rapportant au boroxine et l'indice o à un cycle de référence le trichloborazine $(ClBNH)_3$, par exemple pour lequel nous avons obtenus

$$r^4 p\beta' = 1,583 \quad \text{et} \quad \Delta\chi = - 24$$

il vient $(\chi_L)_x/(\chi_L)_o = 1,130/ 1,583 = 0,7$

tandis que $\Delta\chi_x/\Delta\chi_o = - 12/-24 = 0,5$

. Nous constatons d'une part que la susceptibilité de LONDON du boroxine est inférieure à celle du borazine, ce qui est conforme à nos observations précédentes à propos des exaltations.

- d'autre part, il semble néanmoins que l'égalité entre exaltation et susceptibilité de LONDON soit moins bien vérifiée dans le cas des boroxines que dans celui des borazines. Ceci est peut-être imputable aux choix du terme de référence par le calcul de χ_{calc}.

Ces remarques étant faites, il n'en reste pas moins que pour les B-alcoylboroxines l'exaltation de diamagnétisme apparait comme essentiellement liée aux électrons π délocalisés dans la mesure où le rôle de ces derniers est bien représenté par la susceptibilité de LONDON. Il apparait également que cette exaltation et dans notre hypothèse de travail le caractère aromatique de ces cycles sont nettement plus faible (50%) que ceux des borazines.

En ce qui concerne les B-alcoxyboroxines le manque de données théoriques ne permet pas de développer un calcul analogue à celui que nous avons effectué à propos des B-alcoylboroxines. Ceci est regrettable car à partir de la susceptibilité de LONDON nous aurions pu proposer une valeur approximative de l'exaltation $\Delta\chi$ et ainsi situer les deux types de cycles oxygénés l'un par rapport à l'autre. Il semblerait cependant que le passage des cycles (A') aux cycles (B') doive se traduire par une diminution de l'exaltation ce qui serait tout à fait cohérent avec les conclusions issues de l'étude magnétooptique (88).

On peut enfin tenter d'infirmer ou de valider ces résultats en examinant les données fournies par la RMN.

Il apparait immédiatement qu'ici encore le problème majeur est celui du choix des termes de référence.

En effet les protons de l'anhydride méthylborique $(\underline{CH}_3B\text{-}O)_3$ présentent un déplacement δ = -0,34 ppm; si on choisit

comme terme de référence l'ester $CH_3B(OCH_3)_2$ pour lequel $\delta B\text{-}C\underline{H}_3$ =-0,17ppm, il semble qu'on puisse conclure au caractère aromatique du cycle, les protons situés à son voisinage subissent un déblindage égal à (0,34 - 0,17) = 0,17 ppm, cet effet serait donc sensiblement égal à la moitié de celui que nous avons mis en évidence dans les alcoylborazines (0,30ppm), ce qui nous conduirait à une évaluation du "caractère aromatique" des alcoylboroxines tout à fait cohérente avec celle obtenue en considérant les quantités $\Delta\chi$ et χ_L. Malheureusement si nous faisons appel comme terme de référence, à l'ester $(C\underline{H}_3)_2BOB(C\underline{H}_3)_2$ pour lequel $\delta C\underline{H}_3$ = -0,39 ppm aucun effet de déblindage n'est plus sensible.

Pour ce qui est des esters métaboriques dont les protons $B\text{-}OC\underline{H}_3$ ne sont pas fixés directement au cycle il est à prévoir que la présence de celui-ci ne peut provoquer, en toute hypothèse, que des effets faibles qui ne peuvent pas être comparés à ceux des protons des groupes méthyls liés directement aux cycles ; effectivement si l'on compare le déplacement des protons de l'ester métaborique $(C\underline{H}_3OBO)_3$ (δ=-3,56 ppm) à celui des protons du borate de méthyle $B(OC\underline{H}_3)_3$ (δ=-3,51 ppm) pris comme terme de référence, on obtient une valeur de $\Delta\delta$ égale à 0,05 ppm donc très faible.

Ainsi donc l'estimation du "degré d'aromaticité" des boroxines ne semble pas présenter un caractère aussi évident que dans le cas des borazines. Il existe cependant de fortes présomptions en faveur d'une certaine délocalisation électronique le long du cycle oxygéné. Le "caractère aromatique" qui en résulterait serait égal à la moitié de celui des alcoylborazines et dans le cas des alcoxyboroxines nettement inférieur. Ces conclusions seraient en dépit des réserves que nous formulons à leurs propos, cohérentes avec l'ensemble des données théoriques (130) et expérimentales disponibles à ce jour.

CONCLUSION

L'intérêt de notre travail réside dans le fait que nous avons réalisé une étude exhaustive des propriétés magnétiques des composés formés autour d'un élément autre que la carbone. Nous avons, en effet, examiné cent vingt et un composés du bore tricoordonné se répartissant en quatre vingt quinze combinaisons acycliques et vingt six cycliques. Seuls, onze de ces composés avaient fait l'objet d'études antérieures qui présentent d'ailleurs un caractère limité. Nous nous sommes au contraire efforçés de donner une vue complète des propriétés magnétiques en mettant en parallèle les résultats issus des mesures de diamagnétisme de ceux déduits de l'étude des spectres de RMN.

I - Dans le domaine des susceptibilités magnétiques des composés acycliques, on est amené à distinguer deux grands groupes rassemblant respectivement les composés dont la structure ne comporte aucune liaisons Bore-Azote et ceux qui présentent une ou plusieurs liaisons de ce type.

1°) Pour ces premiers, nous sommes en mesure de proposer une véritable systématique de susceptibilités diamagnétiques de liaison. Il apparait en effet que les modules déduits de l'étude des composés symétriques BX_3,

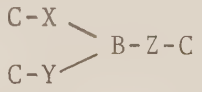
$\chi(B\text{-}C) = -2,4\pm0,2$ $\chi(B\text{-}O) = -6,0\pm0,3$ $\chi(B\text{-}S) = -10,9\pm0,2$

$\chi(B\text{-}Cl) = -60,0\pm0,6$ $\chi(B\text{-}Br) = -28,5\pm0,3$ $\chi(B\text{-}I) = -41,0\pm0,4$

permettent de calculer, a priori, et avec une excellente précision, les susceptibilités moléculaires des composés non symétriques Y_nBX_{3-n}.

2°) En ce qui concerne les seconds, le problème est plus complexe et nécessite une étude plus détaillée. Les difficultés d'analyse résident dans le fait que, d'une part, les modules des liaisons N-H et N-C ne sont pas connus avec précision par suite du caractère évolutif de ces liaisons et que, d'autre part, la liaison B-N, elle-même, peut présenter un caractère multiple plus ou moins affirmé par rétrocoordination du doublet libre de l'azote vers le bore.

Nous avons montré qu'il est cependant possible, dans l'optique de l'établissement d'une systématique, de caractériser les trois motifs $B\text{-}N\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}$, $B\text{-}N\begin{smallmatrix}C\\H\end{smallmatrix}$ et $B\text{-}N\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ par les modules respectifs $-9,8\pm0,9$; $-11,8\pm0,8$ et $-11,7\pm0,4$ à défaut de pouvoir le faire pour les liaisons individuelles B-N, N-C et N-H. Même ainsi, l'étude comparative des trente trois groupements (G) du type général



permet de confirmer le fait que les composés aminés se plient moins bien que les autres types de composés à la loi d'additivité des modules de liaisons ou de motifs. L'additivité devrait, en effet, se traduire par une évolution linéaire du module $\chi(G)$ dans

chaque série X_nBY_{3-n} en fonction de n ; or, tandis que dans les composés non aminés la loi linéaire bénéficie d'un coefficient de confiance (r) supérieur à 0,999, dans les séries aminés ce coefficient prend des valeurs nettement plus faibles notamment pour les composés $(RO)_nB(NR_2)_{3-n}$ (r=0,808) ; $(RO)_nB(NHR)_{3-n}$ (r=0,987) qui renferment non seulement des restes aminés mais aussi des restes alcoxylés.

3°) Nous avons également appliqué à l'ensemble de ces composés non cycliques la méthode d'analyse proposée par DORFMAN et suivant laquelle on décompose leur susceptibilité expérimentale en un terme paramagnétique et en un terme diamagnétique. Cette démarche est possible pour tous les composés examinés au cours de ce travail mais elle ne fournit aucune information vraiment nouvelle. Il apparait en effet que le terme diamagnétique moléculaire χ_D se conforme à une loi d'additivité semblable à celle qui régit la susceptibilité expérimentale χ_M, les modules de groupe χ_D (G) évoluant en fonction des substitutions de façon identique aux modules χ(G). Dans ces conditions il en est obligatoirement de même pour les termes paramagnétiques obtenus par différence des précédants ($\chi_P = \chi_M - \chi_D$). On doit également noter que l'indétermination avec laquelle sont connus les modules paramagnétiques de groupe χ_p (G) est suffisante pour masquer toute irrégularité dans leur évolution ou, tout au moins, pour rendre discutable la signification d'une éventuelle irrégularité.

4°) Il apparait enfin que les phénomènes de rétrocoordination le long des liaisons B-N, dont l'intervention semble avoir reçu actuellement des preuves décisives, n'apportent pas de perturbations notables (supérieures à 2%) au diamagnétisme moléculaire, compte-tenu de la précision des déterminations expérimentales limitée à 1% environ pour les liquide purs.

En définitive,le résultat essentiel de l'étude des propriétés magnétiques des composés acycliques du bore réside donc dans l'établissement d'une systématique qui, faisant intervenir soit, des modules de liaison,soit des modules de groupe, permet de calculer les valeurs de la susceptibilité moléculaire avec une approximation peut-être variable mais toujours raisonnable.

II - L'étude des propriétés magnétiques des composés cycliques du type borazine constitue certainement la partie la plus importante de notre travail. Il nous a, en effet, été possible de proposer dans ce domaine une analyse des propriétés diamagnétiques dont les résultats présentent une très bonne cohérence avec les données issues de l'étude des spectres de R.M.N. et un accord tout aussi satisfaisant avec les résultats de caractère plus théorique comme la susceptibilité de LONDON (χ_L).

1°) L'analyse des propriétés diamagnétiques repose sur le fait que les borazines présentent des valeurs anormalement fortes de la susceptibilité moléculaire (χ_M). Par comparaison avec la susceptibilité (χ_{calc}) attribuable à des cycles hypothétiques ne renfermant que des liaisons localisées on est amené à caractériser chaque type de borazine par une exaltation diamagnétique $\Lambda(=\chi_M-\chi_{calc})$ liée au passage cycle réel-cycle hypothétique et qui, de par son mode même d'évaluation, ne peut traduire que l'intervention des phénomènes de délocalisation électronique dont les cycles réels sont le siège.

Si tous les cycles présentent une exaltation non nulle, il apparait cependant que, d'après les valeurs de celle-ci, on doivent distinguer :

- d'une part,les cycles du type $(XBNY)_3$ (avec X = H, R, Cl, Br et Y = H ou R) qui se caractérisent par des exaltations notables

mais pratiquement identiques. On peut penser que, dans leur cas, le phénomène de délocalisation n'est que peu affecté par la nature des substituants;

- d'autre part,les cycles $(XBNY)_3$ (avec X = OR ou F et Y = R) pour lesquels les exaltations sont nettement plus faibles et qui, ainsi, devraient être crédités d'une délocalisation moins importante.

D'une façon très générale nous avons pu montrer que l'exaltation Λ est en rapport étroit avec la susceptibilité de LONDON χ_L évaluée à l'aide de la relation de Mc WEENY

$$\chi_L = Kr^4p\ |\beta'|$$

(p = indice de liaison π, β' = intégrale d'échange et r = rayon du cercle circonscrit au cycle). En fait une analyse précise du rôle des électrons π montre qu'ils n'interviennent que dans une des composantes $(\chi_z)^*$ de la susceptibilité moyenne (χ_M ou χ_{calc}) et que c'est à une quantité $\Delta\chi$ égale à trois fois l'exaltation Λ que doit être assimilée la susceptibilité de LONDON.
C'est d'ailleurs également cette quantité $\Delta\chi$ (= 3 Λ) qui peut être comparée à l'anisotropie expérimentale ($\Delta\chi_{exp}$). Pour ce qui est des borazines, cette dernière n'a été déterminée que dans le cas de $(ClB\text{-}NH)_3$ où sa valeur est très peu différente de celle de $\Delta\chi$.

Il est intéressant de rappeler ici que cette situation diffère dans son ensemble de celle qu'on observe à propos du benzène :

a) - les borazines se caractérisent par une exaltation (Λ ou $\Delta\chi$) plus faible, de l'ordre des deux tiers, que celle du benzène, la différence étant bien entendu plus accusée si on envisage les B-alcoxy et B-fluoro, N-alcoylborazines;

b) - dans les borazines $(XB\text{-}NY)_3$ (avec X = H, R, Cl, Br

* De façon plus précise il s'agit, rappelons-le, de la composante perpendiculaire au plan du cycle.

et Y = H ou R) l'exaltation $\Delta\chi$ peut être considérée comme peu différente de l'anisotropie $\Delta\chi_{exp.}$ alors que pour le benzène l'exaltation ($\Delta\chi \simeq -30$) est, en valeur absolue, nettement inférieure à l'anisotropie ($\Delta\chi_{exp} \simeq -54$).

On pourrait penser, dans ces conditions, que dans ces borazines l'anisotropie est essentiellement due aux électrons π délocalisés.

2°) Les résultats issus de l'analyse des spectres de R.M.N. confirment, dans l'ensemble, les données fournies par l'étude de la susceptibilité diamagnétique.

Nous avons pu montrer que les constantes d'écran des protons situés au voisinage d'un cycle borazinique subissent une diminution notable par rapport aux valeurs présentées par les composés acycliques correspondants. Cet effet est qualitativement semblable à celui qu'on observe pour les protons benzéniques. Pour ces derniers en effet la variation de constante d'écran est de l'ordre de -1,5 ppm alors que pour les noyaux N-CH_3 des cycles boraziniques $(XB\text{-}NY)_3$ on obtient :

$\Delta\delta \simeq -0{,}36$ ppm	si X = H,R,Cl,Br	et Y = CH_3
$\Delta\delta \simeq -0{,}22$ ppm	si X = OR	et Y = CH_3
$\Delta\delta \simeq -0{,}12$ ppm	si X = F	et Y = CH_3

On doit immédiatement remarquer que la quantité $\Delta\delta$ évolue dans le même sens que $\Delta\chi$ ce qui n'est pas étonnant dans la mesure où cette exaltation est assimilable à l'anisotropie de LONDON χ_L puisque Mc WEENY a démontré que :

$$\Delta\delta = \chi_L \frac{1}{3\mathcal{N}R^3} \mu$$

avec $$\mu = 1 + \frac{9}{8}\frac{1}{R^2} + \frac{843}{128}\frac{1}{R^4} \quad .....$$

C'est essentiellement pour préciser le rôle joué dans l'évolution des constantes d'écran par les électrons π délocalisés, responsables par ailleurs de la susceptibilité de LONDON χ_L, que nous avons utilisé l'hypothèse des courants de cycle de PAULING-POPLE. Pour les protons B-CH_3 et N-CH_3 l'accord entre les valeurs ainsi calculées et les données expérimentales est satisfaisant, compte tenu du fait que les hypothèses propres à ce mode d'estimation supposent une délocalisation totale des électrons π. Pour les protons B-H et N-H des divergences apparaissent, elles sont cependant justifiées par le fait que ces noyaux sont très directement affectés par les effets "locaux" dus aux atomes d'azote et de bore voisins.

Pour en revenir aux noyaux N-CH_3 des borazines $(XB-NY)_3$ (avec = H, R, Cl, Br; R = CH_3) on doit d'ailleurs remarquer que la formule de Mc WEENY précédemment évoquée, conduit pour une valeur de $\chi_L = \Delta\chi \simeq -22,5$ à un déplacement $\Delta\delta$ égal à 0,36 ppm, absolument identique à la valeur expérimentale. Cet accord souligne l'intérêt des conclusions que nous pouvons formuler quant au caractère "aromatique" des borazines et à l'évolution de ce caractère suivant la nature des substitutants fixés sur les atomes de bore et d'azote du cycle.

III - Ces modes d'analyse ont été également appliqués aux propriétés magnétiques des cycles oxygénés du bore du type boroxine. Les résultats de cette étude sont les suivants :

- Les boroxines présentent une exaltation diamagnétique égale à environ la moitié de celle qui caractérise les borazines $(XN-NY)_3$ (avec X = H, R, Cl ou Br Y = H ou R). Ce résultat obtenu à partir des mesures de susceptibilité diamagnétique est d'ailleurs confirmé par les données théoriques issues de l'utilisation de la formule de Mc. WEENY ainsi que par l'étude des variations des constantes d'écran des protons liés à ces cycles.

- Comme dans le cas des borazines, la présence de groupements alcoxylés au voisinage du cycle entraîne une dépréciation de l'exaltation diamagnétique et des variations des constantes d'écran des protons liés au cycle.

Compte tenu de ces résultats, il s'avère que les boroxines présentent très certainement une délocalisation des électrons π plus faible que celle observée pour les borazines. En tout état de cause cette délocalisation doit être d'ailleurs plus faible pour les alcoxyboroxines que pour les alcoylboroxines.

En définitive notre étude a tenté de montrer que les exaltations diamagnétiques et les effets de "déblindage" en spectroscopie de R.M.N. constituent deux critères complémentaires pour apprécier qualitativement et aussi quantitativement le rôle des électrons π délocalisés.

Si nous admettons que ces deux critères peuvent être reliés à la notion de "degré de caractère aromatique", on peut proposer l'échelle "d'aromaticité" suivante :

$$(C_6H_6) \; > \; (XB\text{-}NY)_3 \quad \text{avec} \quad \begin{matrix} X = R = H, R, Cl, Br \\ Y = H, R \end{matrix}$$

$$> \; (ROB\text{-}NR')_3 \; > \; (RBO)_3 \simeq (FB\text{-}NR)_3 \; > \; (ROBO)_3$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. LANGEVIN, J. Phys., 1905, 4, 678.

(2) J.H. VAN VLECK "The theory of electric and magnetic susceptibilities", Oxford University Press, New York, 1932.

(3) R. GANS et B. MROWKA, Kénigsberger gelehrte Gessellschaft Nachrichten, 1935, 12, 1.

(4) J. TILLIEU et J. GUY, C.R. Acad. Sci., 1954, 239, 1203 et 1283 ; 1955, 240, 1402.

(5) J. TILLIEU, J. BAUDET et J. GUY, J. Phys. Rad., 1957, 13, 455 ; 1960, 21, 105.

(6) J. TILLIEU et J. GUY, C.R. Acad. Sci., 1955, 241, 382 et 242 ; 1956, 242, 1279 et 1436.

(7) J. BAUDET, J. Chim. phys., 1961, 58, 228.

(8) J. BAUDET et H. LEGUESDRON, C.R. Acad. Sci., 1967, 264, 1090.

(9) F. LONDON, J. Phys. Rad., 1937, 8, 397.

(10) R. Mc. WEENY, Proc. phys. Soc., 1951, A64, 921 ; 1952, A65, 839 ; 1953, A66, 714.

(11) J. HOARAU, Ann. Chim., 1956, 1, 544.

(12) G. BERTHIER, M. MAYOT, B. PULLMAN et A. PULLMAN, J. Phys. Rad., 1951, 12, 717 ; 1951, 13, 15.

(13) A. GOLEBIEWSKI et J. NONAKOWSKI, Acta Phys. Polon., 1966, 29, 198.

(14) A.T. AMOS et H.G. Ef. ROBERTS, Theor. phys. Acta, 1969, 13, 421.

(15) Ya. G. DORFMAN, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 1958, 119, 305 ; Zh. fiz. Khim, 1959, 33, 1299.

(16) N.F. RAMSEY, Phys. Rev., 1950, 78, 699 ; 1952, 86, 243.

(17) N. FIXMAN, J. chem. Phys., 1961, 35, 679.

(18) S.K. GHOSH et S.K. SINHA, J. chem. Phys., 1962, 36, 737.

(19) M.J. STEPHEN, Proc. Roy. Soc., 1957, A 243, 264.

(20) J.A. POPLE, Proc. Roy. Soc., 1957, 239, 550.

(21) J.I. MUSHER, J. chem. Phys., 1965, 43, 4081 ; 1967, 46, 1219.

(22) B.P. DAILEY, J. chem. Phys., 1964, 41, 2304.

(23) R. Mc. WEENY, Mol. phys., 1958, 1, 311.

(24) S. BROERMA, J. chem. Phys., 1949, 17, 873 ; Rev. Sci. Instrum., 1949, 20, 660.

(25) K. FREI et H.J. BERNSTEIN, J. chem. Phys., 1962, 37, 1891.

(26) C.A. RELLY, H.H. Mc. CONNELL et R.G. MEISENHEIMER, Phys. Rev., 1955, 264A, 98.

(27) D.C. DOUGLASS, A. FRATIELLO, J. chem. Phys., 1963, 39, 3161.

(28) J. FOEX "Tables de constantes et de données numériques; Diamagnétisme, Paramagnétisme, Relaxation magnétique," Masson, Paris, 1957, p. 10 et 77.

(29) Ch. FERT, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris, 1949.

(30) J.R. JOHNSON, H.R. SNYDER et M.G. VAN CAMPEN, J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 115.

(31) J.P. LAURENT, Bull. Soc. chim., 1963, p. 558.

(32) R.M. WASHBURN, E. LEVENS, C.F. ALBRIGHT et F.A. BILLING, "Metal Organic Compounds", Advances in Chemistry Series 23, American chemical Society, Washington, 1959, p. 129.

(33) H.I. SCHLFSINGER, H.G. BROWN et A.E. FINHOLT, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 205.

(34) J.P. LAURENT, C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 3785.

(35) B.M. MIKHAILOV et Yu N. BUBNOV, Izvest, Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk, 1962, p. 1378.

(36) J.P. LAURENT, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 1481.

(37) H.P. SNYDER, J.A. KUCK et J.R. JOHNSON, J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 105.

(38) J.P. LAURENT, C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 1812.

(39) B.M. MIKHAILOV, V.A. VAVER et Yu N. BUBNOV, Doklady Acad. Nauk S.S.S.R., 1959, 126, 275.

(40) W. GERRARD, M.F. LAPPERT et R. SHAFFERMAN, J. chem. Soc., 1957, p. 3828.

(41) L. MUTTERTIES "The Chemistry of Boron and its compounds", J. WILEY, New York, 1967 ,p. 329.

(42) H. MONGEOT, Thèse d'Ingénieur Docteur, Lyon, 1966.

(43) M.F. HAWTHORNE, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 1345.

(44) B.M. MIKHAILOV et T.A. SHCHEGOLEVA, Izvest. Acad. Nauk S.S.S.R., 1956, p. 501 ; 1957 p. 1080.

(45) J.P. LAURENT, M. PASDELOUP, C.R. Acad. Sci., 1963, 256, 133.

(46) B.M. MIKHAILOV et A.V. BAZHENOVA, Izvest. Acad. Nauk S.S.S.R., 1959, p. 76.

(47) B.M. MIKHAILOV et T.A. SCHEGONEVA, Izvest. Acad. Nauk S.S.S.R., 1956, p. 508.

(48) W. GERRARD, M.F. LAPPERT et R. SHAFFERMAN, J. chem. Soc., 1957, p. 3828.

(49) W. GERARD et M.F. LAPPERT, J. chem. Soc., 1955, p. 3084.

(50) M.F. LAPPERT, J. chem. Soc., 1956, p. 1768.

(51) P.A. Mc. CUSKER et J.H. BRIGHT, J. inorg. nucl. Chem., 1966, 28, 2261.

(52) H. NÖTH et H. VAHRENKAMP, J. organometal. Chem., 1968, 11, 399.

(53) J.P. LAURENT, G. CROS, C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 1535.

(54) L.H. LONG et D. DOLLIMORE, J. chem. Soc., 1953, p. 3902.

(55) E. WIBERG et K. SLHUSTER, Z. anorg. allgem. Chem., 1933, 213, p. 77.

(56) W. GERRARD, M.F. LAPPERT et C.A. PEARCE, J. chem. Soc., 1957, p. 381.

(57) A. DORNOW et H.H. GEHRT , Z. anorg. allgem. Chem., 1958, 294, 81.

(58) J.P. LAURENT, C.R. Acad. Sci., 1963, 256, 3283.

(59) T.A. SHCHEGOLEVA, E.N. SHASHKOVA et B.M.MIKHAILOV, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1961, p. 918.

(60) M.F. LAPPERT, Proc. chem. Soc., 1959, p. 59.

(61) W. AUBREY et M.F. LAPPERT, J. chem. Soc., 1959, p. 2927.

(62) J-P. LAURENT, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 1233.

(63) B.M. MIKHAILOV et Yu N. BUBNOV, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1959, p. 172.

(64) B.M. MIKHAILOV et Yu N. BUBNOV, Zh. obshch. Khim, 1961, 31 577.

(65) B.M. MIKHAILOV, T.K. KOSMINZKAYA, N.S. FEPOTOV et V.A. DOROKHOV, Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R., 1959, 122, 1023.

(66) B.M. MIKHAILOV et T.K. KOSMINZKAYA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1958, 121, 656.

(67) K.NIEDENZU, D. H. HARRELSON, W. GEORGE et J.W. DAWSOW, J. org. Chem., 1961, 26, 3637.

(68) B.M. MIKHAILOV et Yu N. BUBNOV, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., 1960, p. 1872.

(69) W.GERRARD, M.F. LAPPERT et C.A. PEARCE, J. chem. Soc., 1957, p. 381.

(70) H. NÖTH, Z. Naturforsch., 1961, 16, 618.

(71) H. STEINBERG et J. PROTHERTON, "Organoboron Chemistry", Vol. 2, J. WILEY, New York, 1960, p. 109.

(72) J. GOUBEAU, Fiat Rev. of Ger. Sci., 1939-1946, Inorganic Chemistry Part 1.

(73) E. WIBERG, A. BOLZ et P. BUCHEIT, Z. anorg. allg. Chem., 1948, 256, 285.

(74) A.J. BANISTER, N.N. GREENWOOD, B.P. STRAUGHAN et J. WALKER, J. chem. Soc., 1964, p. 995.

(75) M. PASDELOUP et J.P. LAURENT, Bull. Soc. chim., 1970, 1, 102.

(76) M.F. LAPPERT et N.K. MAJUNDAR, "Boron Nitrogen Chemistry" Advances in Chemistry Series 42, American Chemical Society, 1964, p. 208.

(77) D.T. HAWORTH et L.F. HOHNSTEDT, Chem. Ind., 1960, p. 559.

(78) M. PASDELOUP et J.P. LAURENT, Bull. Soc. chim. 1965, p. 2446.

(79) J.H. SMALLEY et S.F. STAFIES, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 582.

(80) M.F. HAWTHORNE, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 5836.

(81) M.F. HAWTHORNE et J.A. DUPONT, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 833.

(82) C.A. BROWN et A.W. LAUBENGAYER, J. amer. chem. Soc., 1965, 77, 3699.

(83) R. SCHEFFER, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 3303.

(84) I.M. BUTCHER et W. GERRARD J. inorg. nucl. Chem., 64, 826.

(85) J.J. HARRIS et B. RUDNER, Inorg. Chem., 1969, 8, 1258.

(86) M.J. BRADLEY, G.E. RYSCHKEWITSCH et H.H. SISLER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 2635.

(87) D.W. AUBREY, M.F. LAPPERT et H. PYSZORA, J. Chem. Soc., 1961, p. 1931.

(88) J.P. LAURENT et M. PASDELOUP, Bull. Soc. chim., 1966, 3, 908.

(89) M.F. LAPPERT, J. chem. Soc., 1958, p. 2790.

(90) L. MUTTERTIES, "The Chemistry of Boron and its compounds", J. WILEY, New York, 1967, p. 331, 567 et 576.

(91) H.S. TURNER et R.J. WARNE, J. chem. Soc., 1965, p. 624.

(92) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.F. LABARRE, C.R. Acad. Sci., 1963, 256, 335.

(93) A. GRAU et M. LUMBROSO, Bull. Soc. chim., 1961, p. 1860.

(94) P. PASCAL, C.R. Acad. Sci. 1944, 218, 57.

(95) P. PASCAL, A. PACAULT et J. HOARAU, C.R. Acad. Sci., 1951, 233, 1078.

(96) J. BAUDET et H. LEGUESDRON, C.R. Acad. Sci., 1967, 264, 1090.

(97) F. GALLAIS et D. VOIGT, Bull. Soc. chim., 1960, p. 70.

(98) M. PASDELOUP, Thèse de Doctorat ès Sciences,Toulouse, 1971

(99) H. FRANCOIS et J. HOARAU, C.R. Acad. Sci., 1953, 236, 2066.

(100) K. KIDO, Science Repts Tohoku Univ., 1932, 21, 869.

(101) J.C. KIRWOOD, Phys. Z., 1931, 33, 57.

(102) Ya G. DORFMAN, "Diamagnetism and the chemical Bond", Edward Arnold, London, 1965, p. 31 et 153.

(103) E. WIBERG, Naturwissenschaften, 1948, 35, 182 et 212.

(104) K. NIEDENZU et J.W. DAWSON, "Boron Nitrogen Compounds", Springer Verlag, Berlin, 1965.

(105) K. NIEDENZU, "Boron Nitrogen Chemistry" Advances in Chemistry., Series 42, J. am. chem. Soc. 1964.

(106) H. WATANABE, K. ITO et M. KUBO., J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 3294.

(107) E.K. MELLON, J.J. LAGOWSKI, Advance inorg. Chem. Radiochem., 1963, 5, 259.

(108) W. HARSBARGER, G. LEE, R.F. PORTER et S.H. BAUER, Inorg. Chem., 1969, 8, 1683.

(109) F. GALLAIS, M. PASDELOUP et J.P. LAURENT, Bull. Soc. chim., 1966, 3, 906.

(110) M. PASDELOUP et J.P. LAURENT, Bull. Soc. chim. 1968, 3, 862.

(111) F. GALLAIS et J. F. LABARRE, 3ème Coll. intern. sur l'aromaticité, l'anti aromaticité et la pseudo aromaticité, Jerusalem 1970.

(112) J.F. LABARRE, Bull. Soc. chim., 1970, 7 , 2463.

(113) B. PULLMAN et A. PULLMAN, "Les théories electroniques de la chimie organique", Masson, Paris, 1952, p.529

(114) L. SALEM, "Molecular orbital theory of conjugated system", W.A. Benjamin Inc. New York, 1966, p.196

(115) A.J. JONES, Rev. pure appl. Chem., 1968, 18, 253.

(116) A. PACAULT, Bull. Soc. chim., 1949, 16, 371.

(117) J. HOARAU, N. LUMBROSO et A. PACAULT, C.R. Acad. Sci., 1956, 242, 1072.

(118) A.F. FERGUSSON et J.A. POPLE, J. chem. Phys., 1965, 21, 1560.

(119) L. CARALP, J. HOARAU et PESGUER, C.R. Acad. Sci., 1969, 269, 480.

(120) Hyp. J. DAUBEN, Jr., J.D. WILSON et J.L. LAITY, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 1991.

(121) B.W. DAVIES, Trans. Faraday. Soc., 1961, 57, 2081.

(122) J.A. POPLE, J. chem. Phys., 1956, 24, 111.

(123) J.S. WAUGH et R.W. FESSENDEN, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 846.

(124) J.S. WAUGH, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 6697.

(125) C.E. JOHNSON et Jr. F.A. BOVEY, J. chem. Phys., 1958, 29, 1012.

(126) J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE "High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy", Pergamon press, New York, 1965, p.596

(127) J.C. SLATER, Phys. Rev., 1930, 36, 57.

(128) K. LONSDALE et E.W. TOOR, Acta Crystallogr., 1959, 12, 1048.

(129) K.A. MUSKAT, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1250.

(130) J.F. LABARRE, M. GRAFFEUIL, J.P. FAUCHER, M. PASDELOUP et J.P. LAURENT, Theor. chim. Acta, 1968, 11, 423.

(131) J.P. LAURENT, J.P. TUCHAGUES et F. GALLAIS, C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 789.

(132) J.P. LAURENT et G. CROS, travaux non publiés,

(133) K. ITO, H. WATANABE et M. KUBO, J. chem. Phys., 1960, 32, 947 ; Bull. chem. Soc. Japon, 1960, 33, 1588.

(134) K. ITO, H. WATANABE et M. KUBO, J. chem. Phys. 1961, 34, 1043.

(135) H. NÖETH et H. VAHRENKAMP, Chem. Ber., 1966, 99, 1049.

(136) I.M. BUTCHER, W. GERRARD, J.B. LEANE et E.F. MOONEY, J. chem. Soc., 1964, p. 4528.

(137) K.P. COFFIN, S.H. BAUER, J. phys. Chem., 1966, 11, 495.

(138) K. ANZENHOFER, Mol. Phys., 1966, 11, 495.

(139) A. WISWAMITRA, S.N. VAIDYA, Z. Krist., 1965, 121, 472.

(140) I.L. KARLE, J. chem. Phys., 1952, 20, 65.

(141) J.A. ELVIDGE et L.M. JACKMAN, J. chem. Soc. 1961, p. 859.

(142) C.H. CHANG, R.F. PORTER et S. BAUER, Inorg. Chem., 1969, 8, 1677.

(143) R.G. OWENS et E.F. BARKER, J. chem. Phys., 1940, 8, 775.

(144) T. NISHIKAWA, T. ITOH et K. SHIMODA, J. chem. Phys., 1955, 23, 1735.

(145) S.H. BAUER et J.H. BEACH, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 1394.

(146) M.F. LAPPERT,Chem. Rev., 1956, 56, 959.

(147) J. GOUBEAU et H. KELLER, Z. anorg. allg. Chem., 1951, 267, 1.

(148) A.B. BURG, J. amer. chem. Soc., 1940, 62, 2228.

(149) M.J. ARONEY, R.J.W. LeFEVRE, D.S.W. MURTHY et J.P. SAXBY, J. chem. Soc., 1966, p. 1066.

(150) G.F. LANTHIER et N.A.G. GRAHAM, Chem. Com., the Chem. Soc., London, 1968, 13, 715.